

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA ANIMAL



Eficiência do Uso de Biotite na Remoção de As em Águas

Mestrado em Ecologia e Gestão Ambiental

Lucas Luscher Martins

Dissertação orientada por:
Doutora Maria Catarina Rosalino da Silva
Doutora Fátima Alexandra Remiz Pereira Africano

2015

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família. Obrigado pai, mãe, Maninha, Diogo e Bel pelo apoio incondicional antes e durante essa caminhada. Sem vocês nada disso seria possível.

Agradeço as minhas orientadoras professora Doutora Catarina Silva e professora Doutora Fátima Africano por toda a ajuda, paciência, conselhos, ensinamentos, disponibilidade e interesse. Vocês tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradeço a professora Filomena Magalhães, pela excelente acolhida na instituição e por sempre estar disponível a me ajudar em tudo que foi preciso.

Agradeço aos amigos portugueses Artur Sarmento, Guilherme Gonçalves, Rita Luz, Diogo Cabecinha e os outros por me ajudarem sempre. Obrigado rapaziada, vocês foram incríveis. Agradeço também aos amigos Genage André e Maria de Lurdes Saramago da biblioteca da Faculdade de Ciências da UL. Obrigado por tudo que fizeram por mim durante estes dois anos de convivência.

Agradeço aos professores do Departamento de Geologia que sempre se mostraram disponíveis a ajudar e pelo fino trato no dia a dia. Obrigado Doutora Cytia Mourão, professor Doutor Pedro Rodrigues, professor Doutor Mário Abel Gonçalves e professora Vera Lopes.

Agradeço à professora Doutora Rita Fonseca do laboratório de Águas da Universidade de Évora pelas análises em ICP-OES.

Agradeço ao amigo Leonardo Paulino W. Ceolin e família. Obrigado por me acolherem em sua casa na chegada e pela ajuda durante todo o tempo. Agradeço também ao Sr. Manuel Patrocínio por toda ajuda, paciência e conversas durante minha estada em Portugal.

Agradeço a todas as amigas da limpeza, principalmente à Dona Fátima (Fatumata) por sempre terem um sorriso carinhoso e uma palavra amiga.

Agradeço aos amigos brasileiros que mesmo de longe apoiaram da forma que conseguiam. Bete Rodrigues (madrinha), Tadeu Linces, Carla Oiko, Mari Challegre e outros.

Resumo

O arsênio (As) é um metalóide tóxico e cancerígeno que pode ser proveniente de fontes antropogênica ou naturais. O As é considerado o elemento químico mais perigoso pela Priority List of Hazardous Substances de 2013 da Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) estabelecida e publicada pela Agência para Substâncias Tóxicas & Registros de Doenças (ATSDR), sendo responsável por diversas intoxicações massivas em várias partes do mundo. Em virtude das consequências danosas ao organismo, a exposição ao As, sobretudo por meio da ingestão de As inorgânico presente na água, emerge como um importante problema de saúde pública.

A biotite é um mineral da classe dos silicatos, subclasse dos filossilicatos, grupo das micas. A utilização de biotite no processo de remoção de metais pesados da água é uma metodologia que vem sendo estudada nos últimos anos devido à sua elevada capacidade de troca catiônica ocasionada pelas substituições isomórficas entre as camadas octaédricas e tetraédricas, além do fato de apresentarem propriedades físicas peculiares como plasticidade, sorção, hidratação e troca de íons, características estas que colocam a biotite como importante adsorvente natural.

Este trabalho verificou a eficiência da biotite em remover As das águas bem como sua capacidade de correção de pH.

Os resultados mostram aumento dos valores de pH em preparados ácidos bem como a redução dos valores de pH nos preparados alcalinos, após 24 horas de reação em solução com biotite. Os preparados com $\text{pH} < 3$, > 10 e 7 não apresentaram grandes variações entre os valores iniciais e finais.

Todos os preparados apresentaram eficiência na remoção de As após 24 horas de reação com biotite. Os preparados ácidos apresentaram melhor eficiência comparativamente com os preparados com pH próximos da neutralidade e alcalinos. A menor eficiência de As removido foi de 32,88% em um ensaio com preparados de concentração inicial $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (pH inicial 6,56) e a maior eficiência de As removido foi de 82,77% em ensaio com preparados realizados com águas naturais recolhidas na antiga mina de São Domingos, Mértola (concentração inicial $0,89 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH inicial 2,83). Foi feito teste com agitação de solução por injeção de ar e comparada com a

agitação em bandeja orbital. Observou-se que a injeção de ar dificultava a decantação da biotite na solução. O ensaio agitado por injeção de ar apresentou aumento médio de 5,76% de As removido comparado com ensaio agitado por bandeja orbital. Os preparados realizados com águas naturais recolhidas na Corta (São Domingo, Mértola) e em um aquífero no antigo parque industrial do concelho de Barreiro apresentaram eficiência de As removido superior a 70% em quase todos os preparados (concentração inicial 0,89 e 0,051 mg.L⁻¹ e pH inicial 2,83 e 3,98 respectivamente).

Palavras-chave:

Adsorção, Remoção, Arsênio, Biotite, Remediação de Água.

Abstract

Arsenic (As) is a carcinogenic and toxic metalloid which may come from natural or anthropogenic sources. As is considered the most dangerous chemical element by Priority List of Hazardous Substances of 2013 in Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA), published and established by Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR). As is responsible for several massive intoxications around the world. Due to its harmful consequences, As exposure mainly by intake of inorganic As from water, rises as a major public health issue.

Biotite is a mineral that belongs to silicates class, phyllosilicates sub-class and micas group. The utilization of biotite in the heavy metals removal process from water has been studied in the last years due to its high capacity of cationic exchange caused by the isomorphic substitutions between the octahedral and tetrahedral layers, besides the fact that they present peculiar physical properties as plasticity, sorption, hydration and ionic exchange, characteristics that place biotite as an important natural absorbent.

Results show an increasing in pH values of acid solutions along with pH values decrease in alkaline solutions, after 24 hours of reaction with biotite solution. Solutions with $\text{pH} < 3$, > 10 and 7 did not show significant variation between corresponding initial and final pH values.

Every single solution showed great efficiency in As removal after 24 hours of reaction with biotite. Acid solutions exhibited more efficiency than near neutral or alkaline solutions. The least efficiency in arsenic removal was 32,88% in the solutions group with $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ initial concentration (initial pH 6,56) and the maximum efficiency (82,77%) in As removal was achieved in São Domingos, Mértola (initial concentration $0,89 \text{ mg.L}^{-1}$ and initial pH 2,83) natural water samples. We compared solution agitation through air bomb versus orbital plate method. We observed greater agitation through air bomb proceeding. Solutions agitated through air bomb proceeding had an 5,76% increase in arsenic removal compared with solutions agitated in orbital plates. Solutions made of natural waters gathered at Corta (São Domingo, Mértola) and in an aquifer present at an old industrial facility in Barreiro county, showed $>70\%$

efficiency in arsenic removal in almost every solution (initial concentration 0,89 and 0,051 mg.L⁻¹ - initial pH 2,83 and 3,98 respectively).

Key-words:

Adsorption, Removal, Arsenic, Biotite, Water decontamination.

Índice

1. Introdução e Objetivos	9
2. Noções Gerais	10
2.1 Arsênio	10
2.1.2 Toxicidade e Efeitos	12
2.1.3 Fontes e Ciclo do Arsênio	14
2.1.4 Situação Atual e Legislação	16
2.2 Biotite	17
2.2.1 Intemperismo	18
2.2.2 Adsorção	20
2.2.3 Biotite e o Solo	22
2.2.4 Remoção de Metais Pesados	23
3.1. Águas Naturais	25
3.2. Equação Utilizada para Estimativa de Remoção	25
4. Resultados	26
4.1 Análise de Microsonda	26
4.2 Análise de pH	27
4.3 Eficiência de remoção de As	28
4.4 Águas Naturais	36
5. Discussão	40
5.1 Alterações do pH	40
5.2 Remoção de As	41
6. Considerações Finais	44
7. Referências Bibliográficas	46
8. Anexo	56

Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de especiação do As	11
Figura 2: Especiação do arsenito e arsenato em função do pH	12
Figura 3: Ciclo do As	15
Figura 4: Representação das feições exibidas pela superfície de um cristal em escala microscópica	19
Figura 5: Gráfico de valores iniciais de pH (> 2 a < 11) das amostras e variações finais após 24 horas em solução com biotite.....	27
Figura 6: Variação do pH em função da razão biotite/água nos ensaios realizados com as águas da Corta (Minas de S. Domingos)	28
Figura 7: O gráfico representa os valores de As removido de cada preparado do grupo com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 6,4	20
Figura 8: O gráfico representa os valores de As removido de cada preparado do grupo com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 8,65	31
Figura 9: O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado com concentração inicial $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 8,76	32
Figura 10: O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado com concentração inicial $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 3,68	33
Figura 11: O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado com concentração inicial $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 3,68, submetido a 24 horas de agitação através de injeção de ar	34
Figura 12: O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado com concentração inicial $\approx 70 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 2,05	35
Figura 13: O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado com concentração inicial $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 6,56	36
Figura 14: O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado realizado com água ácida recolhida no antigo poço de extração mineira da Mina de São Domingo (Corta) – Mértola	37
Figura 15: O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado realizado com água ácida recolhida em um aquífero no antigo parque industrial do Barreiro	38

Índice de Tabelas

Tabela 1: Concentrações médias de cada elemento determinado na Biotite através de microscopia de varredura e respectivo desvio padrão26

Tabela 2: Resultados de todos os grupos de preparados. A tabela mostra a quantidade de biotite utilizada em cada preparado, valores iniciais e finais de pH, as concentrações finais de As em solução de cada preparado bem como a eficiência individual de cada preparado e a média de cada grupo29

Tabela 3: Resultados de todos os preparados com águas naturais. A tabela mostra a quantidade de biotite utilizada em cada preparado, valores iniciais e finais de pH, as concentrações finais de As em solução de cada preparado bem como a eficiência individual de cada preparado e a média de cada grupo37

Tabela 4: A tabela apresenta todos os resultados obtidos das 12 análises realizadas em microsonda nas duas amostras da biotite utilizada neste trabalho56

1. Introdução e Objetivos

Considerado o elemento químico mais perigoso pela Priority List of Hazardous Substances de 2013 da Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA) estabelecida e publicada pela Agência para Substâncias Tóxicas & Registros de Doenças (ATSDR), o As é responsável por diversas intoxicações massivas em várias partes do mundo (Smedley & Kinniburgh, 2002; Aiuppa *et al.*, 2003; Nicolli *et al.*, 2012; Chatterjee *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013; Rango *et al.*, 2013). Em virtude de suas consequências danosas ao organismo, a exposição ao As, sobretudo por meio da ingestão de As inorgânico presente na água, emerge como um importante problema de saúde pública.

O consumo de água contaminada com altos teores de As (acima de 10 µg/L – quantidade limite estabelecida pela OMS) tem sido a principal causa de exposição humana por esse elemento. Os casos mais graves de intoxicação por As aconteceram em Bangladesh, Bengala Ocidental e também no México, Chile e Argentina (Ferreccio *et al.*, 1998; Safiuddin & Karim, 2001; Hossain, 2006; Nicolli *et al.*, 2012; Farias *et al.*, 2012; Chatterjee *et al.*, 2013) devido ao consumo de águas subterrâneas extraídas de aquíferos em formação geológica arsenífera (Farias *et al.*, 2012).

A utilização de biotite no processo de remoção de metais pesados da água é uma metodologia que vem sendo estudada nos últimos anos devido à sua elevada capacidade de troca catiônica ocasionada pelas substituições isomórficas entre as camadas octaédricas e tetraédricas (Oliveira *et al.*, 2014), além do fato de apresentarem propriedades físicas peculiares como plasticidade, sorção, hidratação e troca de íons, características estas que colocam a biotite como importante adsorvente natural (Silva *et al.*, 2010).

Devido ao sucesso dos resultados apresentados em outros trabalhos e ao baixo custo da metodologia, este trabalho tem como objetivo verificar a capacidade de remoção do As em águas utilizando biotite, bem como a influência do pH no processo de adsorção. O trabalho pretende verificar também a eficiência de remoção de As em águas naturais, onde a maior disponibilidade de moléculas disponíveis para a troca torna

o processo mais complexo. Além disto, o trabalho visa também verificar a capacidade da biotite em corrigir o pH das águas.

2. Noções Gerais

2.1 Arsênio

O arsênio (As) é um metalóide tóxico e cancerígeno, descoberto em 1250 a.c., podendo ser proveniente de fontes antropogênica ou naturais. É um elemento vestigial (0,00005% da crosta terrestre), ou seja, está presente em pequenas quantidades nos solos (solos não contaminados possuem normalmente 1-40 mg.kg⁻¹), plantas (0,01 – 5 µg.g⁻¹) ou animais (em humanos varia entre 0,3-147 µg.g⁻¹), sendo assim, um elemento abundante na natureza (Mandal & Suzuki, 2002; Machado, 2010).

Embora o As seja classificado quimicamente como metalóide, é englobado no grupo dos "metais pesados", termo utilizado para os metais e metalóides tóxicos. (Mandal & Suzuki, 2002)

2.1.1 Propriedades Físico-químicas e Especiação do Arsênio

O As apresenta-se nas formas químicas orgânicas e inorgânicas. As duas formas químicas inorgânicas de As mais comuns em águas naturais, de origem superficial ou subterrâneas, são o arsenito (AsO₃³⁻) que apresenta um estado de oxidação +3 e é designado por As (III), e o arsenato (AsO₄³⁻), de estado de oxidação +5 ou As (V) (Mohan *et al.*, 2007; Hossain, 2006).

O As e seus compostos são essencialmente transportados no ambiente por via hídrica (WHO, 2000).

O predomínio de uma determinada forma química de As no meio aquático depende essencialmente do pH e do potencial redox do meio (Sperling, 2002). O As (V) predomina e é mais estável em águas superficiais, onde a quantidade de oxigénio é maior (meio aeróbico) enquanto que o As (III) é mais frequente e estável em águas

subterrâneas em que as condições são geralmente anaeróbicas (Mohan *et al.*, 2007; Tavares, 2010).

Como demonstra a Figura 1, sob condições oxidantes e a pH menor que 6,9, a forma dominante é a $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$, enquanto que a pH mais elevados (pH entre 9 e 12) a forma dominante é HAsO_4^{2-} .

Fig.1 - Diagrama de especiação do As (Machado,2010).

Ainda segundo Machado (2010), uma vez que as águas de consumo se encontram, normalmente, entre pH 6 e 9, o As trivalente é sobretudo encontrado na

forma não ionizada de H_3AsO_3 . Por outro lado, dentro do mesmo intervalo de pH, o As pentavalente está principalmente presente sob a forma de H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} .

Segundo Smedley & Kinniburgh (2002), a forma H_3AsO_4 (ácido arsénico) está presente somente em condições extremamente ácidas ($\text{pH} < 2$) enquanto a forma AsO_4^{3-} apresenta-se apenas em condições extremamente básicas ($\text{pH} > 11$).

Sobre a distribuição das várias espécies de As, é possível constatar através da Figura 2 que as espécies de As (V) possuem uma alta dependência do pH ao contrário do As (III).

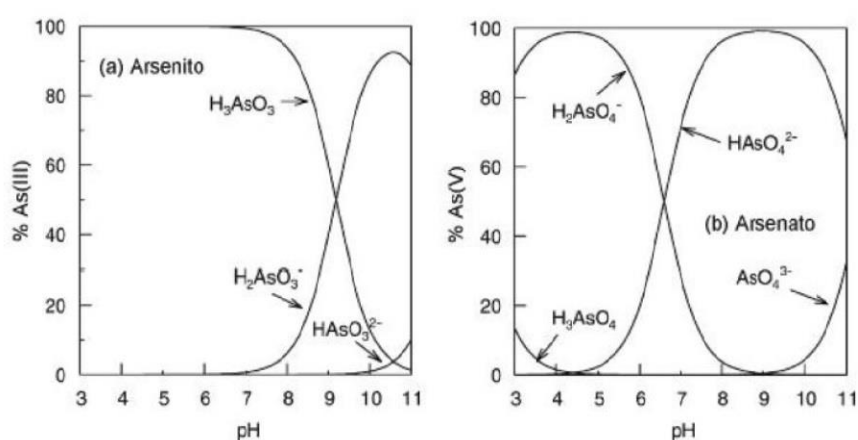


Fig.2 – Especiação do arsenito (a) e arsenato (b) em função do pH (Machado, 2010).

2.1.2 Toxicidade e Efeitos

O grau de toxicidade do As está relacionado com a forma química, nomeadamente a forma elementar, inorgânica ou orgânica, além do seu estado de oxidação (Mandal & Suzuki, 2002). No entanto, as formas de As inorgânico pentavalente e trivalente são consideradas as mais tóxicas (Sinicropi *et al.*, 2010). Assim como ocorre com outros metaloides e com os metais pesados, as temperaturas elevadas e o pH ácido aumentam a toxicidade do As (Sperling, 2002).

Segundo Borba *et al.*, (2009), a toxicidade dos compostos de As pode ser resumida na seguinte ordem: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+} inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico.

Os compostos de As inorgânico são 100 vezes mais tóxicos do que as espécies químicas parcialmente metiladas (ião monometilarsênico (MMA) e ião dimetilarsênico (DMA)). Entre as espécies inorgânicas a toxicidade dos arsenitos (As^{3+}) é 60 vezes superior à dos arsenatos (As^{5+}) (Jain & Ali, 2000; Farias *et al.*, 2012).

As consequências da exposição crônica ao As para a saúde humana incluem o aumento no risco de câncer de pele, câncer de fígado, câncer pulmonar, câncer de bexiga, câncer de rins e numerosos efeitos patológicos, tais como doenças cutâneas (hiperpigmentação e hiperqueratose), gastro-intestinais, vasculares, diabetes melitus, neuropatias periféricas e aumento da frequência de abortos espontâneos (Farias *et al.*, 2012; Otles *et al.*, 2010; Rodrigues & Malafaia, 2008; Mandal & Suzuki, 2002). Além disso, tem sido relatado em populações humanas expostas ao As, efeitos negativos sobre o sistema imunológico dos pacientes, conforme observado no estudo de Soto-Peña *et al.* (2006). Segundo Ferreccio *et al.* (1998), os sinais e sintomas causados pelo As diferem entre indivíduos, grupos populacionais e áreas geográficas.

A intoxicação pelo consumo de medicamentos é provocada principalmente pela forma pentavalente de As, usados com a finalidade de tratar diversas parasitoses. Estão também relatadas intoxicações por As utilizando pastas dentífricas (Suárez Solá *et al.*, 2004).

Ainda conforme Suárez Solá *et al.* (2004), a intoxicação por atividades no âmbito profissional pode ocorrer em inúmeras profissões de onde se destacam as indústrias farmacêutica, de pintura e do vidro, o fabrico de canalizações e a pirotecnia.

Os sintomas provocados pela intoxicação por As são inúmeros e afetam várias regiões do organismo (Sá, 2013). Sá (2013) e Ng *et al.* (2003), descrevem alguns sintomas como delírios, desorientação, encefalopatia e convulsões (sistema nervoso), náuseas, vômitos, dores abdominais e diarreias (sistema gastrointestinal) e danos graves no glomérulo e túbulos renais que levam a excreção de proteínas e hematúria (sistema renal).

O As é um elemento bioacumulável, sendo a quantidade acumulada nos tecidos de animais e vegetais, dependente da quantidade à qual o organismo é exposto, da especiação química do As e do tempo de exposição. Cada forma química de As tem diferentes propriedades físico-químicas e biodisponibilidade específica, o que dificulta o

estudo da cinética e metabolismo do composto de As em animais e humanos (Machado, 2010).

Os problemas de saúde produzidos dependem da forma de As ingerido, da dose, frequência e tempo de absorção. No organismo humano, o As orgânico é rapidamente excretado pelo fígado e pelos rins. Estes últimos funcionam como verdadeiras usinas de eliminação de excesso, tanto para o As inorgânico, quanto para o As orgânico. As formas orgânicas do As não são tóxicas para a saúde, mas aparecem nas análises de As total (Bhchet *et al.*, 1994).

Como indicadores de exposição humana, podem ser medidas as concentrações do As em urina, sangue, cabelo e unha. Os níveis de As presentes em populações não expostas variam de acordo com as diferenças dos grupos e não apresentam consenso na literatura (Barra *et al.*, 2000). Há estudos (Sutherland & Woolgar, 2001) que avaliam em 80 milhões a população total sujeita aos danos provocados pelo excesso de As (Sperling, 2002).

2.1.3 Fontes e Ciclo do Arsênio

O As ocorre naturalmente no solo e nas formações rochosas (geralmente na ordem de 5-10 mg.kg⁻¹ - Smedley & Kinniburgh, 2002), podendo os seus compostos assumir propriedades metálicas e não metálicas. As atividades vulcanicas são responsáveis pela emissão de quantidades importantes de As para a atmosfera, de 17 à 150 toneladas/ano (Chilvers & Peterson, 1987). A alteração das rochas pelas águas de percolação produz a dissolução dos minerais que contêm As, libertando e transportando este elemento para os reservatórios aquáticos.

O As é encontrado em águas de superfície embora a sua presença seja mais abundante nas águas subterrâneas (Ferreira, 2002). A ocorrência natural de As em águas subterrâneas está diretamente relacionada com os complexos de As presentes no solo, visto que este é altamente móvel e uma vez liberto resulta na possível contaminação das águas subterrâneas (Safiuddin & Karim, 2001). A água nunca está completamente livre de As, há sempre vestígios presentes, mesmo que estes não sejam mensuráveis (Johnston *et al.*, 2001).

A concentração de As em águas superficiais e subterrâneas é normalmente $<10\mu\text{g/L}$, entretanto pode exceder $1000\mu\text{g/L}$ em áreas de explorações minerais, sob influência geotérmica ou onde os níveis de As no solo sejam elevados (Machado, 2010). A irrigação continua dos campos com águas ricas em As pode também contribuir significativamente para o aumento da concentração de As no solo (Mandal & Suzuki, 2002).

Os níveis naturais de As na água da chuva são geralmente menores a $1\mu\text{g/L}$, embora as fundições de metais e centrais com combustão de carvão possam lançar compostos de As no ambiente de forma a contaminar a água das chuvas (Sakuma, 2004).

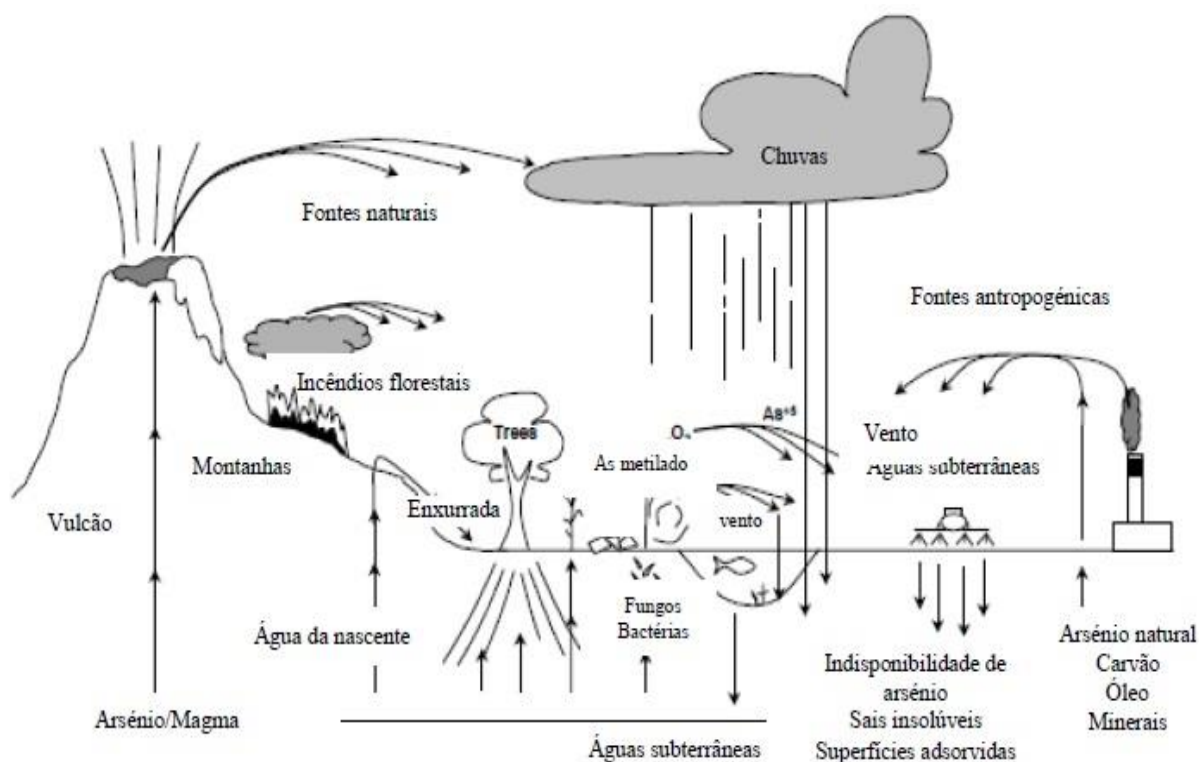


Fig. 3 - Ciclo do As (Tavares, 2010).

As principais fontes antropogênicas estão relacionadas com a sua utilização em medicina, na agricultura, na indústria e na atividade mineira (EPA, 2000).

As fontes com origem antropogênica podem resultar do processamento de mineração (Cu, Au, Ni, Pb e Zn), lã e algodão, dos constituintes de pesticidas e herbicidas, da lixiviação de depósitos de resíduos perigosos, da proximidade de centrais termoeléctricas (com queima de resíduos contendo As) ou das indústrias de vidro, ligas metálicas, pigmentos e semicondutores (Duarte *et al.*, 2009; Hossain, 2006).

A crescente utilização de agrotóxicos na produção de alimentos tem ocasionado uma série de transtornos e modificações no ambiente, como a contaminação de seres vivos e a acumulação nos segmentos bióticos e abióticos dos ecossistemas (biota, água, ar, solo, sedimentos, entre outros);(Peres & Moreira, 2003).

2.1.4 Situação Atual e Legislação

Em Portugal, as águas que apresentam concentrações mais elevadas de As (perto de 800 µg/L, em águas subterrâneas, e de 60 µg/L, em águas superficiais) localizam-se geralmente em Tras-os-Montes e Alto Douro, onde é muito comum a presença de minerais de quartzo com enxofre, que normalmente contêm elevadas quantidades de As. Também no Minho, Beiras, Ribatejo e Alentejo tem sido reportadas situações em que o valor paramétrico previsto na legislação em vigor (10 µg/L) é excedido (Duarte *et al.*, 2009).

Até 1963, a OMS recomendou um limite máximo para a concentração de As nas origens de água de 50 µg/L. No entanto, as conclusões de vários estudos epidemiológicos vieram confirmar o potencial efeito cancerígeno (pele, pulmão, rim, vesícula) de algumas espécies inorgânicas de As (Iarc, 1987), quando presentes em concentrações elevadas, levando a OMS, em 1993, a recomendar um valor-guia mais restritivo (10 µg/L) como norma de qualidade das águas destinadas a consumo humano, ou seja, cinco vezes inferior ao valor anterior e ao limite recomendado para a água potável, obrigando a um maior controlo deste parâmetro por parte das entidades responsáveis pelos sistemas de abastecimento de água (Suárez Solá *et al.*, 2004). No entanto, nem todos os países adoptaram esta recomendação da OMS e países como o Bahrein, a Bolívia, o Egipto, a Arábia Saudita, a Indonésia e o Vietnã mantiveram o anterior limite recomendado (50 µg/L) (Cunha & Duarte, 2008).

Esta recomendação da OMS foi adoptada pela União Europeia, em 2003 (Diretiva 98/83/EC), e posteriormente transposta para a legislação portuguesa, através do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, que veio diminuir o valor paramétrico de arsénio nas águas para consumo humano para 10 µg/L. Na Austrália, em 1996, o *Medical Research Committee* (NHMRC) recomendou o valor de 7 µg/L como limite máximo da concentração de arsénio nas águas para consumo humano (Cunha & Duarte, 2008).

A redução drástica do limite máximo de As nas águas de abastecimento, preconizada pela OMS, foi uma medida essencialmente preventiva, dado que esse valor paramétrico não está ainda suficientemente sustentado por resultados de estudos epidemiológicos extensos e conclusivos, que urge desenvolver (Cunha & Duarte, 2008).

2.2 Biotite

A Biotite $((K,Na,Ca)(Mg,Fe)_3(Al,Si)_3(Cl,F,OH)_2O_{10})$ é um mineral da classe dos silicatos, subclasse dos filossilicatos, grupo das micas. Também chamada de mica negra, constitui junto com a muscovite os tipos de micas mais abundantes da crosta terrestre. Segundo Nesbitt & Young (1984) 7,6% da superfície da crosta continental exposta é composta por biotite.

Segundo os elementos químicos presentes, se conhecem diversas variedades de biotite como a mangano-filita que é rica em Mg, o lepidomelano, a siderofilita que é rica em Fe, a annita e o merosseno.

A biotite é formada principalmente por processos magmáticos e metamórficos, sendo encontrada normalmente em rochas sieníticas, granitos, veios pegmatíticos, gneisses e rochas metamórficas em geral.

Como outras mica, a biotite tem uma clivagem basal perfeita, suas lâminas flexíveis lascam-se facilmente.

A característica estrutural básica da biotite é uma camada octaédrica composta por catiões de Fe, Mg e Al entre duas camadas tetraédricas de Si e Al, com iões de K^+ nos espaços entre as camadas (Malmstrom & Banwart, 1997; Pachana *et al.*, 2012).

Devido a características como a baixa densidade (2,8 à 3,4 g/cm³), baixa condutividade térmica e acústica, caráter quimicamente inerte e elevada capacidade de absorção de líquidos a biotite e outras micas servem a inúmeras aplicações em diversos ramos da atividade humana.

É utilizada na construção civil como isolante térmico e acústico em paredes e assoalhos. A mica moída é aplicada na produção de tintas e nas indústrias de materiais de transportes, elétrodos, cerâmica e na perfuração de poços de petróleo. A mica moída a seco é inerte, flexível e não é abrasiva, além de apresentar grau de brancura de 75%. Devido a essas características, esse produto de mica é muito utilizado em tintas, papel, borracha e plástico.

A baixa densidade da biotite e sua dureza (2,5 à 3,0) são características que conferem certa flexibilidade de movimento para as folhas (lamelas), que podem ser aproveitadas para uma série de reações. As lamelas são mantidas unidas por interações fracas, do tipo van der Waals, sendo que a separação entre as mesmas define o espaço interlamelar (Moscofian, 2009).

2.2.1 Intemperismo

Intemperismo ou Meteorização é o processo de transformação e desgaste da rocha através de processos químicos, físicos e biológicos. Sua dinâmica acontece através da ação de agentes exógenos ou externos como a água, o vento, a temperatura, os seres vivos, etc. Segundo Petit *et al.*, (1989), a suscetibilidade de um mineral ao intemperismo depende da energia de formação do mineral.

Os sítios estruturais de um mineral, reagem de forma diferenciada durante o processo de intemperismo, mas as reações de hidrólise, hidratação, troca iônica ocorrem de forma simultânea (Martins *et al.*, 2004). Essas reações afetam e são afetadas pela química e estrutura do sólido e envolvem transporte de soluções reativas entre os sítios reativos. Um mineral pode dissolver-se de forma regular, reagir seletivamente em regiões com maior energia, livre de superfície ou formar uma camada alterada próxima à interface solução-sólido (Berner, 1978). A maioria das reações de dissolução dos minerais silicáticos depende das interações entre íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxi-hidróxidos com H⁺ e OH⁻ (superfície de

protonação) e ligantes como aniões e ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução (Oxburgh *et al.*, 1994; Biber *et al.*, 1994). Petit *et al.*, (1989) dizem que a taxa de dissolução depende do mecanismo de quebra das ligações químicas dos átomos de um cristal.

Alguns autores mostram que o desprendimento dos átomos da superfície mineral ocorre em sítios com excesso de energia livre (Berner, 1978; Lasaga & Blum, 1986; Parks, 1990), tais como defeitos no cristal, deslocamentos e microfraturas (fig. 4). Estes sítios proporcionam o primeiro passo para a entrada da solução dentro dos cristais de biotite.

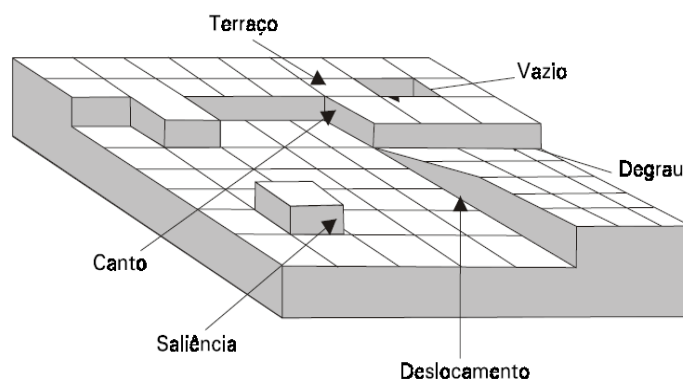


Fig.4 - Representação das feições exibidas pela superfície de um cristal em escala microscópica.

Fonte: Lasaga (1990).

Segundo Martins *et al.* (2004), os fatores que afetam a dissolução controlada pela superfície do mineral são:

- Transferência de massa de solutos (H^+ , OH^- , ligantes) para a superfície do mineral;
- Ligações de solutos à superfície (adsorção ou formação de complexos de superfície);
- Várias reações químicas de superfície (transferências interestrutura cristalina);
- Desprendimento de iões da superfície;
- Difusão dentro do volume da solução.

A dissolução da biotite irá afetar diretamente processos fundamentais que ocorrem na interface mineral e na solução aquosa como a adsorção, desorção e o pH.

A dissolução da biotite afeta o pH das águas naturais. A taxa de liberação de elementos a partir da biotite para a solução diminui quando o pH aumenta. Segundo Pachana *et al.* (2012), observações realizadas nas superfícies das micas indicaram que ocorreu diminuição na taxa de corrosão com o aumento do pH. Isso mostra que a medida que o pH aumenta, ocorre a diminuição da superfície reativa disponível, confirmando que a dissolução das micas depende da atividade dos H^+ .

2.2.2 Adsorção

Quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase líquida pode ocorrer acúmulo de moléculas nas superfícies sólidas. A essa tendência de acumulação de uma substância na superfície da outra chamamos de adsorção (Rabockai, 1979; Ciola, 1981). Segundo Shaw (1975) e Ortiz (2000), a adsorção ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas e a adsorção reduz o desequilíbrio dessas forças.

A adsorção é um fenômeno espontâneo, sendo assim ocorre com diminuição de energia livre superficial. Com a adsorção as moléculas sofrem restrições em seu movimento, que passa a ser bidimensional. Com a perda de grau de liberdade, portanto há diminuição da desordem do sistema, ou seja, há entropia.

Ciola (1981) relata que a adsorção pode ocorrer numa única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular).

O fenômeno de adsorção líquido-sólido obedece às leis de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração na superfície sólida do material adsorvente (Nogueira, 2006).

São 4 as etapas cinéticas que sucedem a adsorção de um soluto (Carreño & Peña, 2003):

1. Transferência do soluto na fase líquida para a película líquida que recobre o adsorvente. Essa transferência é feita por difusão e/ou convecção;

2. Transferência do soluto através da película líquida até a superfície do adsorvente;
3. Difusão do soluto no adsorvente;
4. Adsorção propriamente dita. Esse fenômeno corresponde ao sistema de menor energia e se caracteriza pelas interações soluto-suporte, que podem ser de dois tipos: adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física (fisissorção)

Na adsorção física pode estar envolvido 3 fenômenos, sendo eles, adsorção monomolecular, adsorção multimolecular e condensação em poros ou capilares (Shaw, 1975).

Segundo Crockford (1977) as moléculas adsorvidas mantêm-se fixas à superfície do adsorvente por intermédio de forças semelhantes àsquelas que existem entre as moléculas de um gás, sob pressão elevada. São forças de van der Waals (interação dipolo-dipolo).

As moléculas fisicamente adsorvidas mantêm sua identidade, sendo a energia envolvida no processo insuficiente para suas ligações químicas (Atkins, 2004). Sendo assim, a adsorção física é, geralmente, reversível (Moore, 1976).

Adsorção Química (Quimissorção)

Este tipo de adsorção envolve uma reação entre as moléculas adsorvidas e as moléculas ou átomos superficiais do adsorvente. As moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes (Atkins, 2004). Diferente da adsorção física, ocorre completa saturação da superfície por uma dada camada mononuclear. Exceto em casos raros, a quimissorção é um processo exotérmico (Crockford, 1977).

A adsorção não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (Castellan, 1986), ou seja, tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenadas máximo com o substrato, porém, segundo Moore (1976), às vezes uma camada fisicamente adsorvida pode se formar sobre uma camada subjacente adsorvida quimicamente.

Em baixas temperaturas a quimissorção é raramente reversível. Geralmente, o sólido deve ser aquecido a temperaturas mais elevadas e bombeado em alto vácuo para remover o adsorvente (Moore, 1976).

A entalpia de adsorção depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente, principalmente pela interação das partículas adsorvidas. Se as partículas se repelem, a adsorção fica menos exotérmica à medida que o recobrimento aumenta. A ocupação da superfície é desordenada até que a ordem seja imposta pelas exigências do empacotamento das partículas (Atkins, 2004).

2.2.3 Biotite e o Solo

A dissolução da biotite afeta os processos biológicos e inorgânicos do solo (Denver, 1994). O estoque de cátions nos solos mantém seu pH constante, compensando a adição de elementos ácidos, tais como, ácidos orgânicos, carbônico, entre outros. A introdução de íons provenientes da dissolução da biotite contribui também para a formação e estabilidade de minerais secundários, controla a mobilidade dos metais potencialmente prejudiciais e tóxicos além de garantir o fornecimento a longo prazo de macro e micronutrientes essenciais para plantas, afetando diretamente a fertilidade do solo (Kalinowski & Schweda, 1995; Pachana *et al.*, 2012).

Estudos mostram que dentre os fatores adversos da relação solo-planta, ou da “fertilidade dos solos” no mundo, merece destaque as baixas reservas de K (Wood *et al.*, 2001; Bot *et al.*, 2000). Tal situação torna-se ainda mais preocupante com a exaustão de nutrientes do solo provocada pela exportação maior do que a adição via fertilizantes (Lopes & Guimarães, 2007).

A prática agrícola de incorporar pó de rochas em solos pobres e lixiviados como forma de remineralização é chamado de “rochagem”. Segundo Luz *et al.* (2010), dependendo dos materiais utilizados (rochas e minerais) e dos fatores do solo e da planta, a prática da rochagem pode traduzir as seguintes funções: correção da acidez; fonte de nutrientes; e remineralização ou condicionamento do solo.

A biotite é um excelente mineral para a prática da rochagem pois além de ter grande solubilidade, possui teores razoáveis de K, Mg e micronutrientes (Nascimento & Lápido-Loureiro, 2004; Martins *et al.*, 2008; Duarte *et al.*, 2012).

2.2.4 Remoção de Metais Pesados

Com a produção de maiores quantidades de águas residuais devido ao aumento da população mundial e desenvolvimento industrial, a reciclagem de águas contaminadas torna-se uma questão imperativa. A remoção de metais pesados das águas contaminadas consiste num dos maiores desafios da atualidade. Várias técnicas tem sido desenvolvidas e testadas (Ki *et al.*, 2007).

Chakraborty *et al.* (2007), utilizaram biotite e muscovite com diferentes granulometrias (2-50 μ m) para adsorção de As (III) e As (V). Os resultados desse estudo revelam que a biotite é eficaz na adsorção destas espécies, sendo sua capacidade de adsorção fortemente relacionada com o valor de pH.

Lee *et al.* (2009), também comprovam a capacidade de adsorção das micas através de um estudo que utiliza biotite para remoção de U em soluções aquosas. Recentemente, Elsabawy *et al.* (2012) sugeriram que a biotite pode ser efetivamente utilizada para o tratamento de águas residuais, para isto, realizaram estudos utilizando nano partículas de biotite para testar a adsorção de Ag, Pb, Cr, As, Hg, Th e U obtendo eficiência na adsorção destes elementos de 97,7%, 96,7%, 71%, 61,5%, 40,3%, 53,2% e 96,5% respectivamente.

A biotite tem sido testada também na remoção de produtos compostos como pesticidas agrícolas. Ceolin *et al.* (2015) demonstraram a eficiência da biotite na remoção de 5 tipos de pesticidas utilizados amplamente na agricultura brasileira. A biotite foi testada na remoção de Atrásina, Fluzifop-p-butyl, Lambda-Cyhalothrin, Chlorpyrifos e Lactofen. Os resultados obtidos mostram que em apenas 30 minutos de reação, a biotite foi capaz de remover 52-79% dos cinco pesticidas.

3. Materiais e Métodos

Os preparados para os ensaios foram efetuados utilizando 1g de biotite moída, com granulometria de 250 μ m, à qual foram adicionados 40 ml de solução de As em concentrações que variaram de ≈ 1 a ≈ 100 mg.L⁻¹. A variação da quantidade de biotite entre cada preparado do mesmo ensaio foi de no máximo 0,09g.

A biotite utilizada era proveniente do município de Capelinhos, no estado de Minas Gerais – Brasil. Para definir a fórmula química exata da biotite utilizada, foram realizadas 12 análises em duas amostras através microsonda eletrônica JEOL JXA-8200.

As soluções de As foram preparadas a partir de uma solução padrão (MERCK-Titrisol) de 1000 mg.L⁻¹. A fórmula química da solução é As₂O₅ em H₂O. Para todos os preparados foi utilizada água suprapura (Millipore).

Os valores de pH utilizados foram de ± 2 , 6 e > 8 , buscando verificar a eficiência da biotite em soluções ácidas e básicas. Os ajustes de pH foram realizados através de adição de HNO₃ e NaOH, suprapuros. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Todos os preparados foram realizados em tubos Falcon.

Para promover a reação biotite/solução de As, os tubos Falcon com preparados foram submetidos a agitação durante 24 horas em agitador orbital a 150 rotações por minuto (rpm). Após este período, foram centrifugados a 4000 rpm durante 15 minutos, de forma a acelerar o processo de decantação dos particulados.

Após centrifugação, retirou-se 20 mL do total de solução sobrenadante de cada amostra, que foram filtrados (0,45 μ m), acidificados e refrigerados para posterior análise de As através de Espectometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), no Laboratório de Águas da Universidade de Évora. Utilizou-se o remanescente de cada amostra para medição de pH.

No sentido de investigar qual o efeito da adição de ar no processo de remoção do As, foi realizado um ensaio utilizando uma bomba de ar do tipo de aquário para agitação de um ensaio com concentração ≈ 10 mg.L⁻¹ substituindo o agitador orbital pelo período de 24 horas. Fez-se um furo na tampa de cada um dos tubos Falcon onde foram colocados tubos emersos na solução de forma que a adição de ar no preparado agitasse a

biotite decantada. Após as 24 horas de aeração, o processo realizado com estes preparados foi idêntico ao descrito acima.

3.1. Águas Naturais

As águas ácidas foram recolhidas no antigo poço de extração mineira da Mina de S. Domingos (Corta), Mértola e em um aquífero da Bacia Tejo-Sado no antigo parque Industrial do Barreiro.

Foram colocados 40ml de água ácida em cada tubo Falcon. Estes tubos continham aproximadamente 1g de biotite. As soluções foram centrifugadas a 4000rpm após as 24 horas de reação. O processo utilizado para estes preparados foi idêntico ao utilizado nos preparados com soluções de As.

3.2. Equação Utilizada para Estimativa de Remoção

A eficiência de remoção de As das soluções iniciais foi estimada através da equação (Elsabawy *et al.*, 2012):

$$(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Onde C_i e C_f correspondem, respetivamente, à concentração inicial e final de As.

4. Resultados

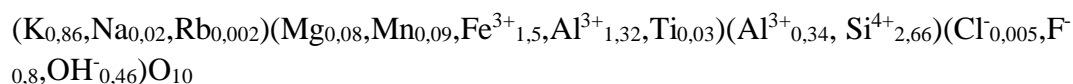
4.1 Análise de Microsonda

Para determinar a composição química da biotite utilizada nos ensaios realizaram-se análises em microsonda eletrónica (JEOL JXA-8200). A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a fórmula estrutural da biotite. Na tabela 1 estão representados os valores médios obtidos nas 12 análises, bem como o desvio padrão de cada óxido. Os resultados de todas as análises realizadas nas duas amostras da biotite utilizada estão expressos em anexo.

Tabela 1 – Concentrações médias de cada elemento determinado na Biotite através de microscopia de varredura e respectivo desvio padrão.

	Média wt%	Desvio Padrão
CaO	0,009	0,009
F	3,579	0,219
SiO₂	37,706	0,293
Rb₂O	0,055	0,052
TiO₂	0,642	0,052
Na₂O	0,168	0,041
Cl	0,047	0,016
K₂O	9,513	0,069
Cr₂O₃	0,054	0,020
MgO	0,796	0,021
Cs₂O	0	0
BaO	0,026	0,026
MnO	1,577	0,068
As₂O₅	0,019	0,020
NiO	0,006	0,013
FeO	25,431	0,534
Al₂O₃	19,916	0,228
H₂O	1,972	0,438

Com base na fórmula estrutural básica da biotite $((K,Na,Ca)(Mg,Fe)_3(Al,Si)_3(Cl,F,OH)_2O_{10})$ e a partir da composição química determinada, calculou-se a fórmula estrutural da biotite utilizada.



Verificou-se também a presença de As vestigial (0,019wt%) nas amostras de biotite utilizadas.

4.2 Análise de pH

Foram realizados ensaios com valores de pH que variaram de > 2 a < 11 . Os resultados mostraram um aumento dos valores de pH em amostras ácidas bem como uma redução dos valores de pH nas amostras alcalinas, após 24 horas de reação em solução com biotite, conforme descritos na figura 5, onde é representada a curva de variação dos valores de pH.

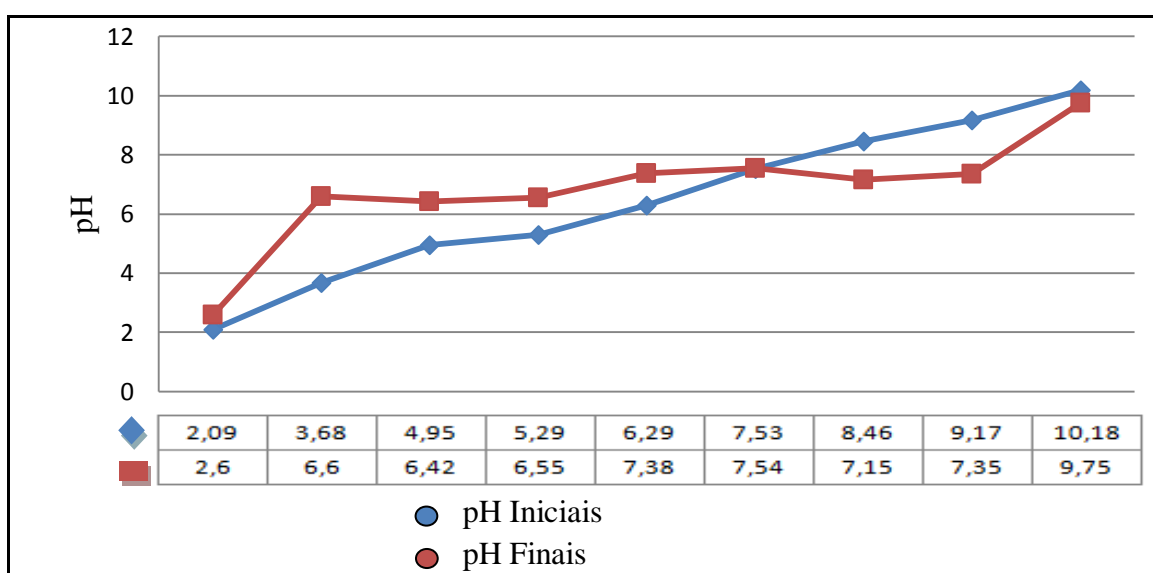


Fig.5 - Gráfico de valores iniciais de pH (> 2 a < 11) das amostras e variações finais após 24 horas em solução com biotite.

Os preparados com pH neutro não apresentaram variações significativas entre os valores inicial (7,53) e finais (média de 7,54).

Os grupos de preparados com pH > 3 a < 7 apresentaram aumento significativo no valor. Nos grupos com pH > 3 a < 6 os valores finais ficaram próximos de 7 enquanto nos preparados com pH > 6 e < 7 o valor atingiu a neutralidade.

Os grupos de preparados com pH > 8 a < 10 apresentaram uma redução nos valores finais. Em todos os preparados destes grupos o pH atingiu a neutralidade.

Nos ensaios com $\text{pH} < 3$ e > 10 observou-se que as variações de valores obtidas foram pouco significativas. Sugere-se que esta fraca variação do pH ocorreu devido a saturação dos iões disponíveis para troca.

Para confirmar esta hipótese realizou-se ensaios com água recolhida na antiga mina de São Domingos (Corta, Mértola) que apresentava pH inicial 2,83. Foram realizados 4 ensaios com diferentes quantidades de biotite nas soluções (1, 5, 10 e 20 gramas). Os resultados dos ensaios feitos para verificar a variação do pH em função da razão biotite/água (fig.6) mostram um aumento dos valores finais de pH em função do aumento da quantidade de biotite em solução, confirmando a hipótese de que nos preparados com pH iniciais < 3 ocorreu saturação dos iões da biotite disponíveis para troca.

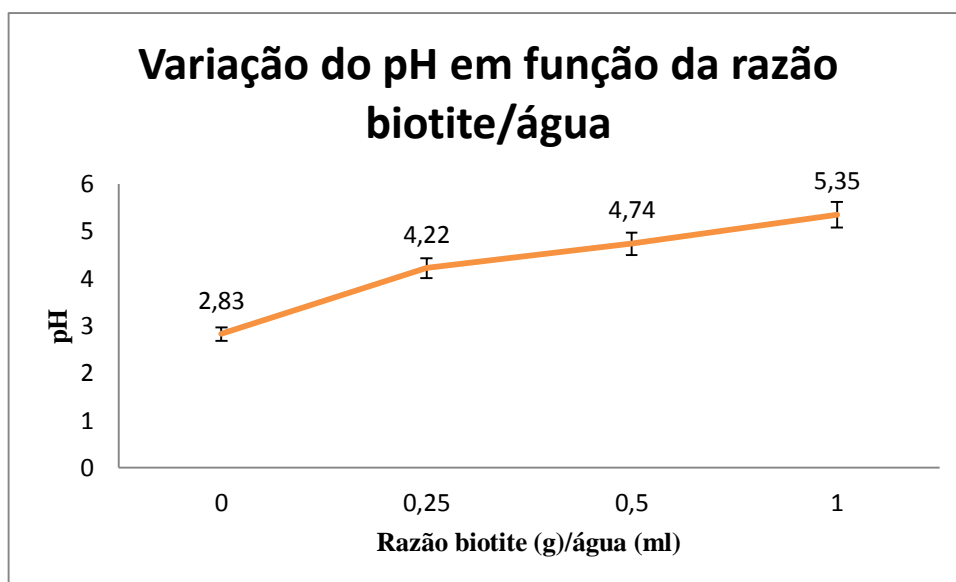


Fig.6 - Variação do pH final em função da razão biotite/água em ensaios realizados com as águas da Corta (Minas de S. Domingos, Mértola).

É importante salientar que mesmo na proporção de 1:1 (biotite/água) o pH da solução não atingiu valores próximos de 7 à semelhança do que sucedeu em ensaios realizados com preparados de $\text{pH} > 3$.

4.3 Eficiência de remoção de As

Todos os preparados apresentaram eficiência significativa de As removido conforme apresentado na tabela 2. A pequena variação na quantidade de biotite utilizada

em cada preparado não demonstrou ser significativa a ponto de alterar o resultado final em nenhum dos preparados. A variação dos valores iniciais do pH dos preparados manteve o mesmo padrão verificado anteriormente, com exceção do ensaio com preparados de concentração inicial $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tabela 2 - Resultados de todos os grupos de preparados. A tabela mostra a quantidade de biotite utilizada em cada preparado, valores iniciais e finais de pH, as concentrações finais de As em solução de cada preparado bem como a eficiência individual de cada preparado e a média de cada ensaio.

Amostra	Biotite (g)	pH Inicial	pH Final	Concentração Final	Eficiência (%)	Média (%)
Ensaio A com concentração $\approx 1\text{mg.L}^{-1}$ Ácido						
P. Inicial	0g.	6,38	6,25	0,92 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0565g.		6,64	0,42 mg.L^{-1}	54,35%	50,06%
Prep. 2	1,0561g.		6,51	0,49 mg.L^{-1}	46,74%	
Prep. 3	1,0323g.		6,85	0,47 mg.L^{-1}	48,91%	
Ensaio B com concentração $\approx 1\text{mg.L}^{-1}$ Alcalino						
P. Inicial	0g.	8,65	8,78	0,86 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0088g.		7,03	0,4 mg.L^{-1}	53,49%	51,16%
Prep. 2	1,0471g.		7,16	0,38 mg.L^{-1}	55,81%	
Prep. 3	1,0400g.		7,27	0,47 mg.L^{-1}	45,35%	
Ensaio C com concentração $\approx 10\text{mg.L}^{-1}$ Alcalino						
P. Inicial	0g.	8,76	8,68	10,41 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0041g.		7,53	7,09 mg.L^{-1}	31,89%	38,71%
Prep. 2	1,0718g.		7,23	4,63 mg.L^{-1}	55,52%	
Prep. 3	1,0774g.		7,29	7,43 mg.L^{-1}	28,63%	
Ensaio D com concentração $\approx 10\text{mg.L}^{-1}$ Ácido						
P. Inicial	0g.	3,68	3,68	11,33 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0659g.		6,72	6,46 mg.L^{-1}	42,98%	50,78%
Prep. 2	1,0686g.		6,47	5,01 mg.L^{-1}	55,78%	
Prep. 3	1,0097g.		6,62	5,25 mg.L^{-1}	53,66%	
Ensaio E com concentração $\approx 10\text{mg.L}^{-1}$ Ácido (Aerado)						
P. Inicial	0g.	3,68	3,69	11,33 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0070g.		6,55	3,98 mg.L^{-1}	64,84%	56,54%
Prep. 2	1,0120g.		6,59	4,43 mg.L^{-1}	60,90%	
Prep. 3	1,0073g.		6,68	6,36 mg.L^{-1}	43,87%	
Ensaio F com concentração $\approx 70\text{mg.L}^{-1}$ Ácido						
P. Inicial	0g.	2,05	2,16	70,73 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0127g.		2,64	35,2 mg.L^{-1}	50,23%	48,74%
Prep. 2	1,0336g.		2,55	38,45 mg.L^{-1}	45,65%	
Prep. 3	1,0090g.		2,62	35,12 mg.L^{-1}	50,35%	
Ensaio G com concentração $\approx 100\text{mg.L}^{-1}$ Ácido						
P. Inicial	0g.	6,56	6,02	102,59 mg.L^{-1}		
Prep. 1	1,0410g.		6,96	65,06 mg.L^{-1}	36,58%	32,88%
Prep. 2	1,0089g.		5,79	69,59 mg.L^{-1}	32,17%	
Prep. 3	1,0357g.		6,05	71,91 mg.L^{-1}	29,91%	

Ensaio com concentração $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$

A diferença da eficiência de As removido em solução entre o ensaio ácido (Ensaio A) e alcalino (Ensaio B) com concentração $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ foi pouco significativa. É importante salientar que o valor inicial do pH do ensaio A (ácidos) era próximo de neutro (6,38).

O ensaio A com concentração inicial de $0,92 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH inicial próximo de neutro, apresentou eficiência média de As removido de 50,06%. A média de As removido das soluções também não apresentou variação significativa tendo todas os preparados apresentado valores $\approx 0,40 \text{ mg.L}^{-1}$. O preparado 1 apresentou maior eficiência finalizando as 24 horas de reação com $0,42 \text{ mg.L}^{-1}$ de As em solução enquanto o preparado 2 apresentou a menor eficiência com $0,49 \text{ mg.L}^{-1}$ de As em solução (fig.7). A variação entre o pH inicial e finais foi pouco significativa nestes preparados (inicial = 6,38 e média final = 6,67).

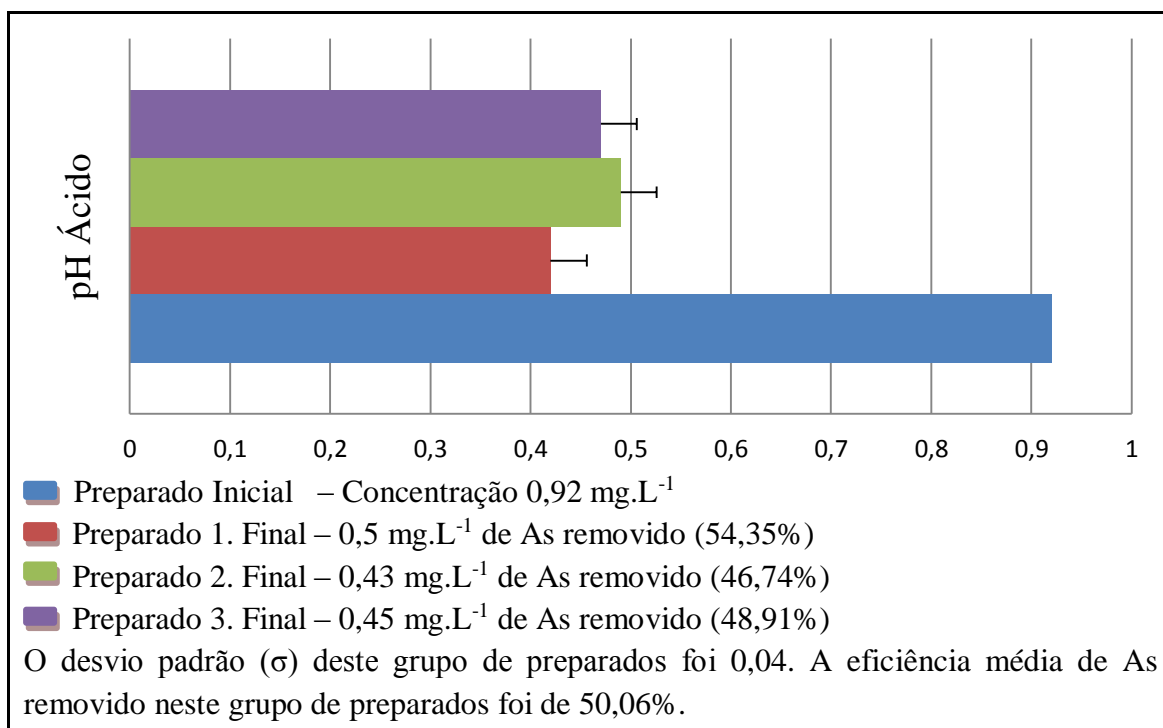


Fig.7 - O gráfico representa os valores de As removido de cada preparado do ensaio A com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 6,4.

O ensaio B alcalinos (pH inicial = 8,65) com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentou após 24 horas de reação, variação significativa nos valores finais de pH sendo que todos os preparados deste grupo atingiram a neutralidade (média de 7,15).

A média de As removido do ensaio B foi de $0,42 \text{ mg.L}^{-1}$, chegando a uma eficiência média de remoção de 51,16% (fig.8). A variação entre o menor e o maior valor de As removido dos preparados deste grupo foi de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$.

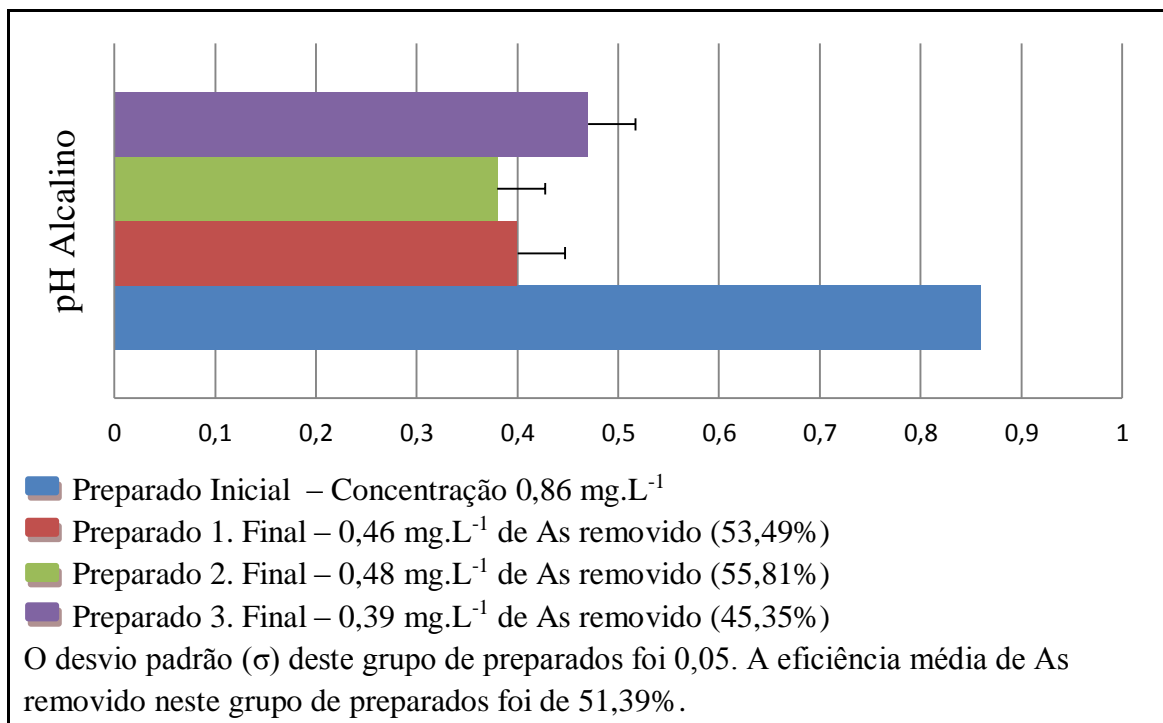


Fig.8 - O gráfico representa os valores de As removido de cada preparado do ensaio B com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 8,65.

Os resultados da comparação entre os dois ensaios com concentração inicial $\approx 1 \text{ mg.L}^{-1}$, sugerem que a diferença entre o pH próximo de neutro (6,38) e o alcalino (8,65) não foi suficiente para causar grande diferença na eficiência de As removido. O ensaio alcalino apresentou aumento médio de 1,06% em relação ao ensaio com pH ácido, sendo considerado pouco significativo.

Ensaio com concentração $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$

Os resultados referentes aos ensaios com concentrações $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ de As nos mostra uma quantidade média de remoção de As em solução significativa, tanto no ensaio ácido como no ensaio alcalino.

O ensaio C (alcalino) apresentou uma eficiência média de remoção de 38,68%. A quantidade média de As removido dos preparados neste ensaio foi de $4,03 \text{ mg.L}^{-1}$,

entretanto o preparado 2 apresenta diferença significativa comparando com os demais preparados deste ensaio. A quantidade de As removido no preparado 2 foi de 5,78 mg.L⁻¹, sendo 3,15 mg.L⁻¹ superior à média dos outro dois preparados (fig.9).

A variação dos valores de pH inicial (8,76) e finais (média de 7,35) também se mostraram significativas neste grupo de preparados. Os valores de pH em todos os preparados atingiram a neutralidade ao final das 24 horas de reação.

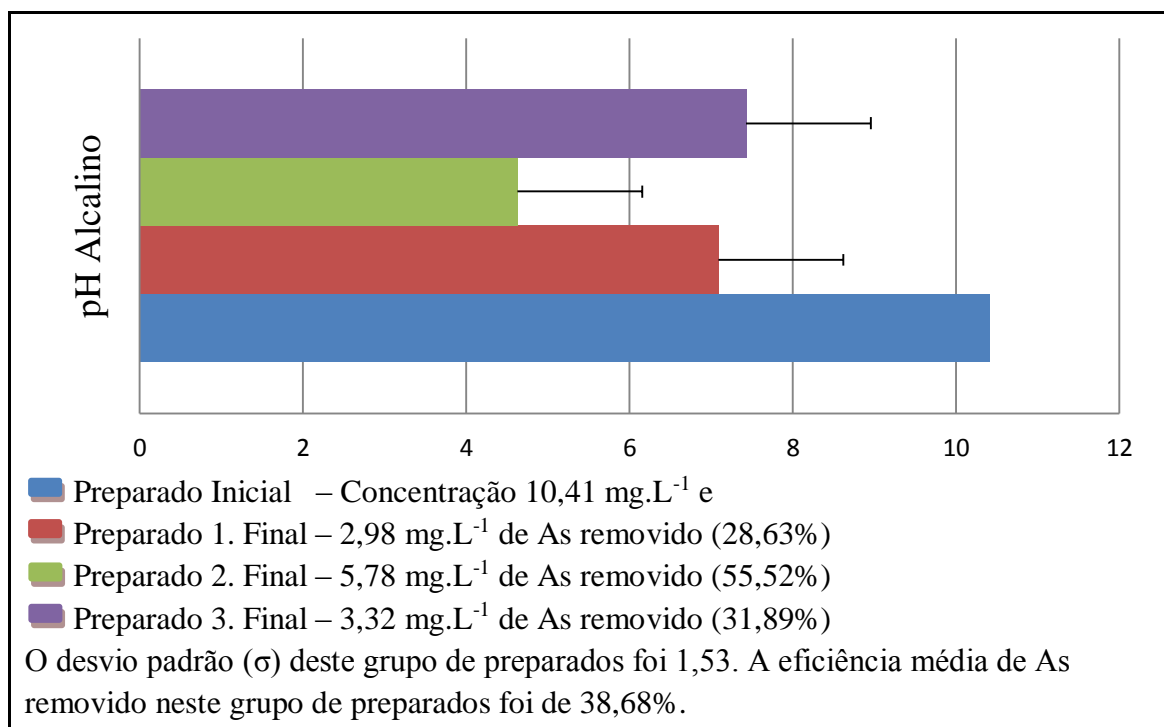


Fig.9 - O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado do ensaio C com concentração inicial ≈ 10 mg.L⁻¹ em pH inicial = 8,76.

O ensaio D com pH ácido apresentou uma quantidade média de As removido da solução de 5,75 mg.L⁻¹ (fig.10). Verificou-se que este ensaio obteve uma quantidade de As removido superior (média de 1,72 mg.L⁻¹ a mais) ao ensaio C (alcalino), mesmo possuindo concentração inicial mais elevada. A eficiência média de As removido foi 50,78%. O preparado 1 apresentou a menor eficiência de remoção deste ensaio (42,98%), removendo 4,84 mg.L⁻¹ de As da solução.

O pH final dos preparados apresentou grande variação ao final das 24 horas em reação com a biotite apresentando valores próximos de 7 (média de 6,6).

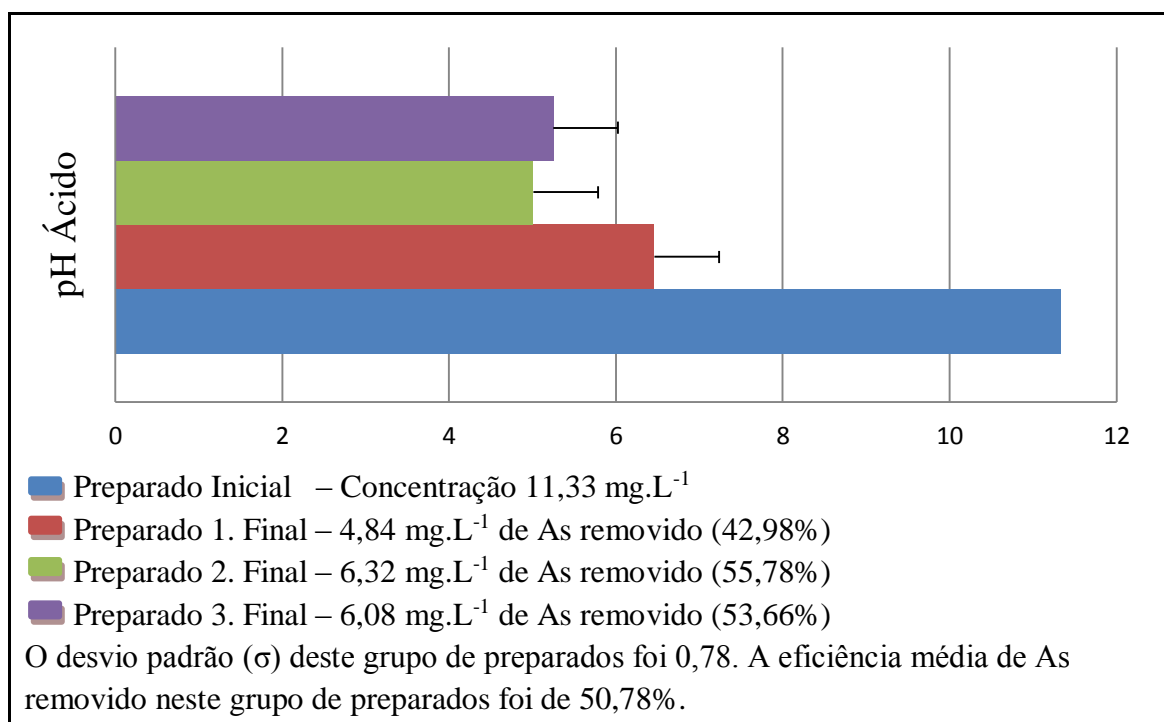


Fig.10 - O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado do ensaio D com concentração inicial ≈ 10 mg.L⁻¹ em pH inicial = 3,68.

No ensaio E, que foi agitado através da injeção de ar (aerado) substituindo o agitador orbital notou-se um aumento na eficiência média de As removido da solução de 5,76% comparativamente ao ensaio D (ácido) com concentração ≈ 10 mg.L⁻¹. Ambos os ensaios (D e E) possuíam concentração e pH idênticos.

Observou-se que o processo de agitação por injeção de ar promovia menor decantação da biotite em solução se comparado ao processo de agitação por bandeja orbital. O ar injetado no fundo dos tubos Falcom mantiveram uma maior quantidade de grãos de biotite em suspensão na solução durante as 24 horas de reação.

A eficiência média de remoção de As no ensaio E (aerado) (fig.11) foi de 56,54%, sendo 5,76% maior do que o ensaio D (não aerados). A quantidade média de As removido nos preparados aerados, foi de 6,41mg.L⁻¹, 0,66 mg.L⁻¹ a mais do que nos preparados não aerados.

O preparado 1 apresentou uma quantidade de As removido de 7,35 mg.L⁻¹, sendo o preparado com maior eficiência neste grupo.

Com relação à alteração do pH, o resultado final do ensaio aerados foi similar ao não aerado. Em ambos os casos, o pH dos preparados foi elevado a próximo de 7.

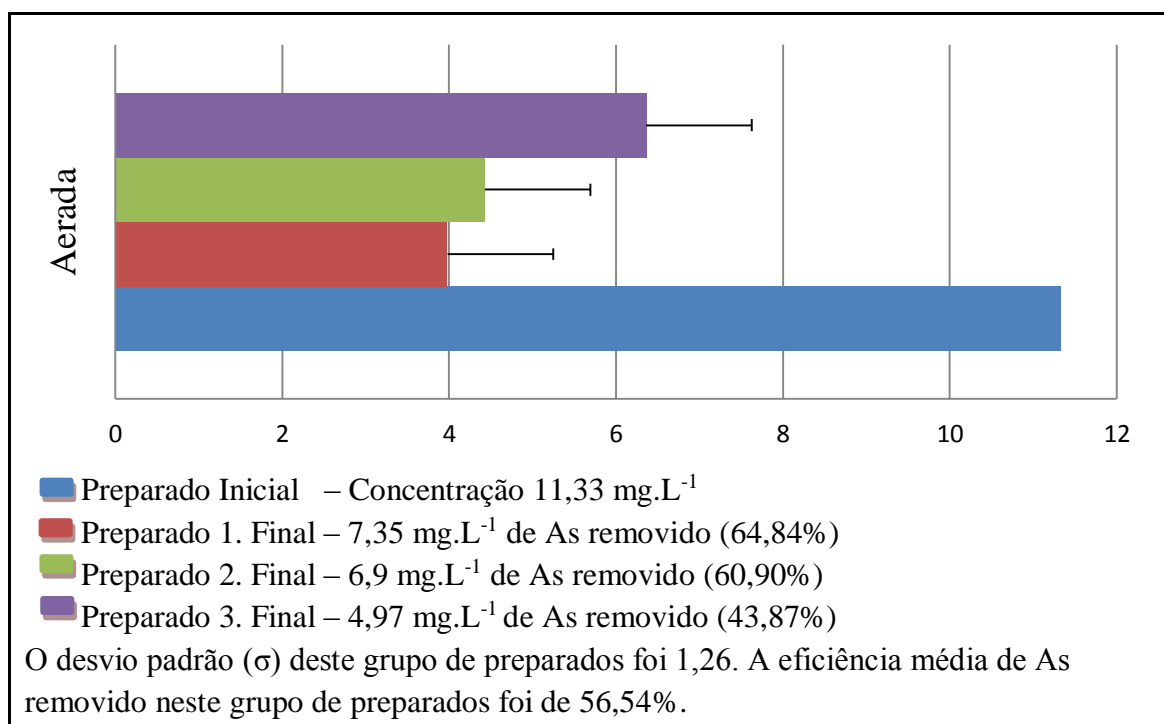


Fig.11 - O gráfico representa as quantidades finais de As em solução para cada preparado do ensaio E com concentração inicial $\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH inicial = 3,68, submetido a 24 horas de agitação através de injeção de ar.

Ensaio com concentrações $\approx 70 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$

Os resultados obtidos nestes ensaios (F e G) com concentrações $\approx 70 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ sugerem que a eficiência da biotite em remover As diminui consoante ao aumento da concentração da solução.

O ensaio F com concentração $\approx 70 \text{ mg.L}^{-1}$ (fig.12) apresentou média de eficiência de As removido de 48,74%. A quantidade média de remoção foi de 34,48 mg.L^{-1} de As da solução. Os preparados deste ensaio apresentaram pouca variação na eficiência de As removido da solução. A diferença entre o resultado de maior eficiência (preparado 3) e o de menor (preparado 2) foi de 3,33 mg.L^{-1} .

O pH dos preparados deste ensaio não apresentaram, ao final das 24 horas de reação, alterações significativas, se mantendo com valores inferiores a 3 (média de 2,39). Esta média de valores finais de pH observada no ensaio F manteve o padrão esperado se comparados com os resultados obtidos anteriormente (fig.5) que mostraram só ocorrer variação significativa em $\text{pH} > 3$.

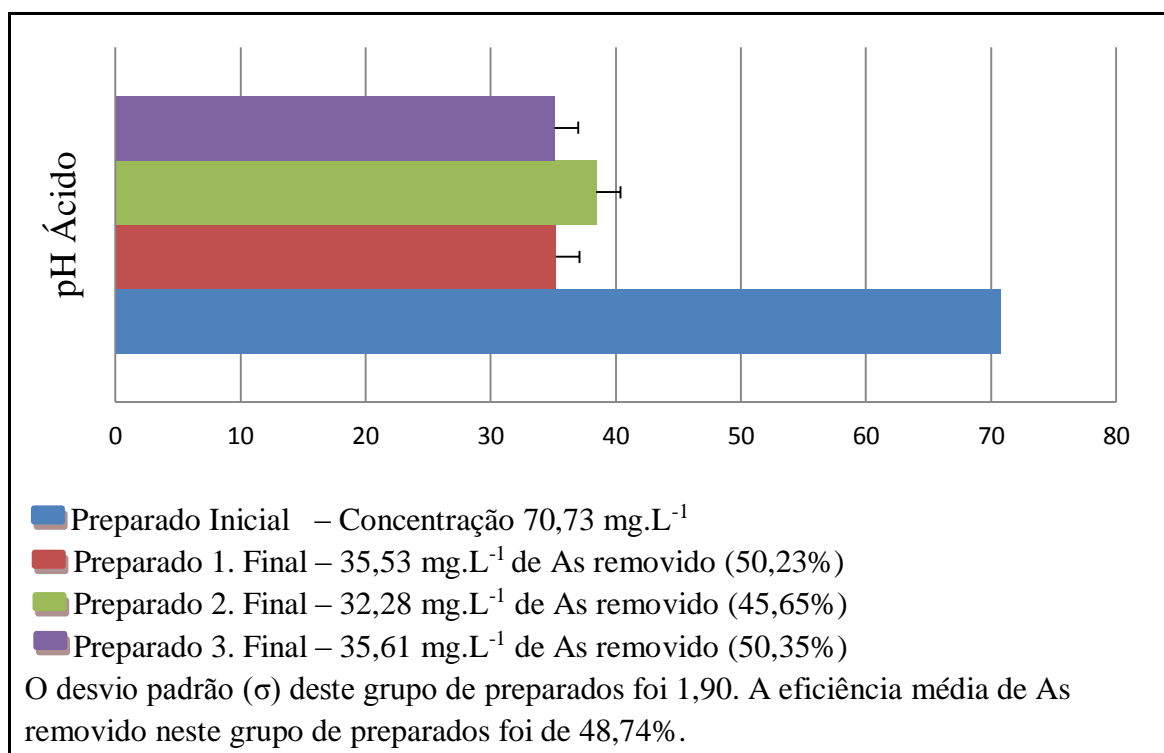


Fig.12 - O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado do ensaio F com concentração inicial ≈ 70 mg.L⁻¹ em pH inicial = 2,05.

O ensaio G com concentração ≈ 100 mg.L⁻¹ (fig.13) apresentou a menor eficiência de As removido de solução entre todos os preparados ácidos, tendo média de 32,88%.

A quantidade média de As removido da solução foi de 33,73 mg.L⁻¹ atingindo valores próximos aos obtidos nos preparados do ensaio F com concentração ≈ 70 mg.L⁻¹. O preparado 1 apresentou a maior quantidade de As removido da solução (37,53 mg.L⁻¹) e o preparado 3 apresentou a menor (30,68 mg.L⁻¹).

Ao contrário do que ocorreu nos outros ensaios, este apresentou uma variação diferenciada nos valores de pH inicial e finais. Em dois dos três preparados ocorreu redução nos valores finais de pH (inicial = 6,56 e finais = 5,79 e 6,05), após 24 horas de reação com biotite (tab.2). Somente um dos três preparados obteve aumento no valor final de pH, entretanto, esse aumento se mostrou pouco significativo (inicial = 6,56 e final = 6,96) se comparado com os resultados obtidos no estudo sobre variação do pH apresentado anteriormente (fig.5).

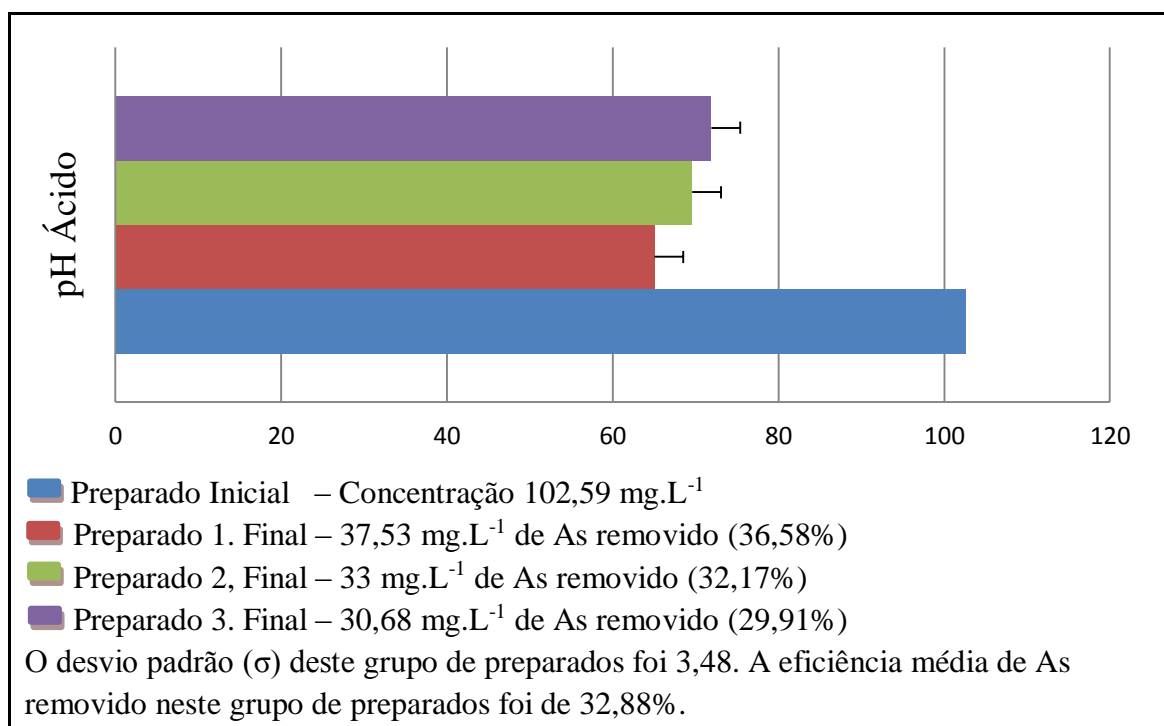


Fig.13 - O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado do ensaio G com concentração inicial ≈ 100 mg.L⁻¹ em pH inicial = 6,56.

Os dois ensaios (F e G) com grandes concentrações apresentaram limite de remoção de As em solução pela biotite de ≈ 30 mg.L⁻¹ por cada grama de biotite em soluções ácidas.

4.4 Águas Naturais

Os resultados completos das amostras coletadas de águas naturais contaminadas com As estão representados na tabela 3. Com exceção da amostra 3 recolhida no antigo parque industrial do concelho de Barreiro, todas as outras apresentaram eficiência mínima de As removido superior a 70%. A pequena variação na quantidade de biotite utilizada em cada preparado não se mostrou significativa para alterar o resultado final.

Tabela 3 - Resultados de todos os preparados com águas naturais. A tabela mostra a quantidade de biotite utilizada em cada preparado, valores iniciais e finais de pH, as concentrações finais de As em solução de cada preparado bem como a eficiência individual de cada preparado e a média de cada ensaio.

Amostra	Biotite (g)	pH Inicial	pH Final	Concentração Final	Eficiência (%)	Média (%)
Ensaio H com água da Corta (Mértola)						
P. Inicial	0g.	2,83	2,51	0,89 mg.L ⁻¹		
Prep. 1	1,0016g.		2,52	0,15 mg.L ⁻¹	83,15%	82,77%
Prep. 2	1,0162g.		2,39	0,12 mg.L ⁻¹	86,52%	
Prep. 3	1,0143g.		2,66	0,19 mg.L ⁻¹	78,65%	
Ensaio I com água do Barreiro						
P. Inicial	0g.	3,98	3,98	0,051 mg.L ⁻¹		
Prep. 1	1,0588g.		5,03	0,015 mg.L ⁻¹	70,59%	56,21%
Prep. 2	1,0241g.		5,23	0,013 mg.L ⁻¹	74,51%	
Prep. 3	1,0449g.		5,19	0,039 mg.L ⁻¹	23,53%	

A quantidade de As removido no ensaio H com água ácida recolhida na mina de São Domingos (fig.14) atingiu a média de 0,71mg.L⁻¹ em solução com biotite, apresentando uma eficiência média de 82,77% de As removido. Era esperado menor eficiência de remoção de As neste ensaio visto que a água ácida coletada na Corta (Mértola) possuía altos teores de Al, Cd, Cu, Fe, Pb e Zn além do As.

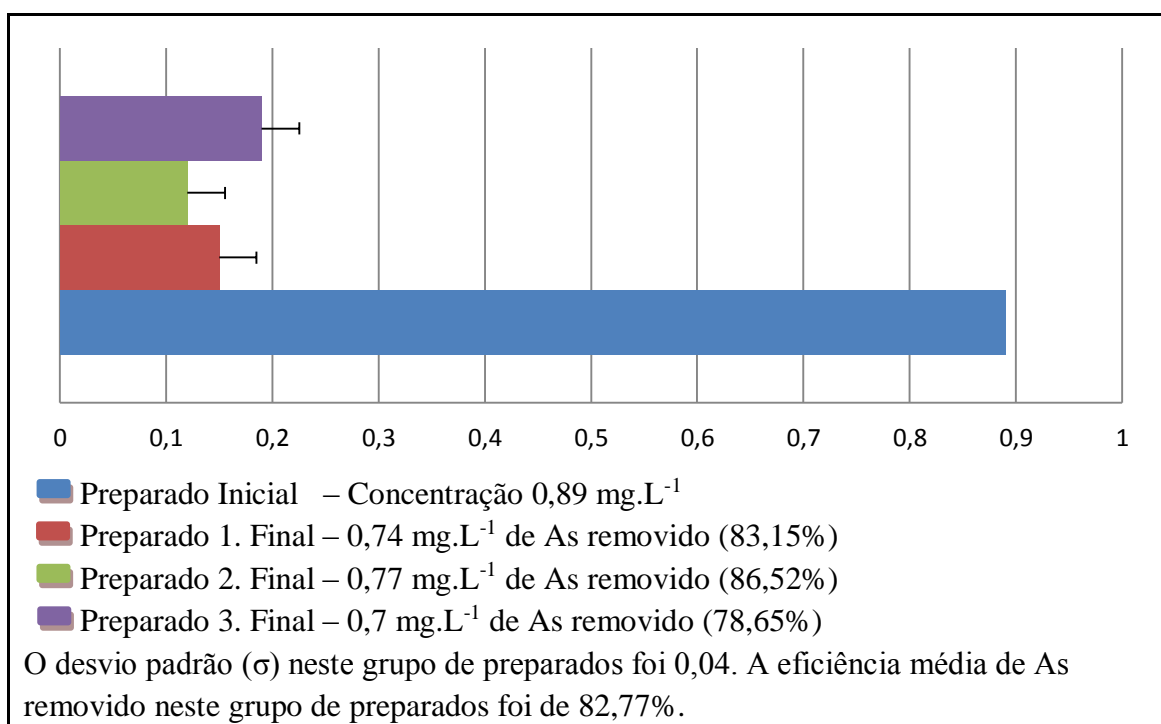


Fig.14 - O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado do ensaio H realizado com água ácida recolhida no antigo poço de extração mineira da Mina de São Domingo (Corta) - Mértola.

Este ensaio não apresentou variações significativas de pH após 24 horas em solução com biotite. Conforme observado nos preparados com água millipore, os

preparados da Corta confirmaram que a relação biotite/solução era pequena para que houvesse alterações significativas nos valores de pH (média final de 2,52).

A concentração inicial de As na água recolhida no aquífero do antigo parque industrial de Barreiro (fig.15) era significativamente inferior à recolhida na região de São Domingos.

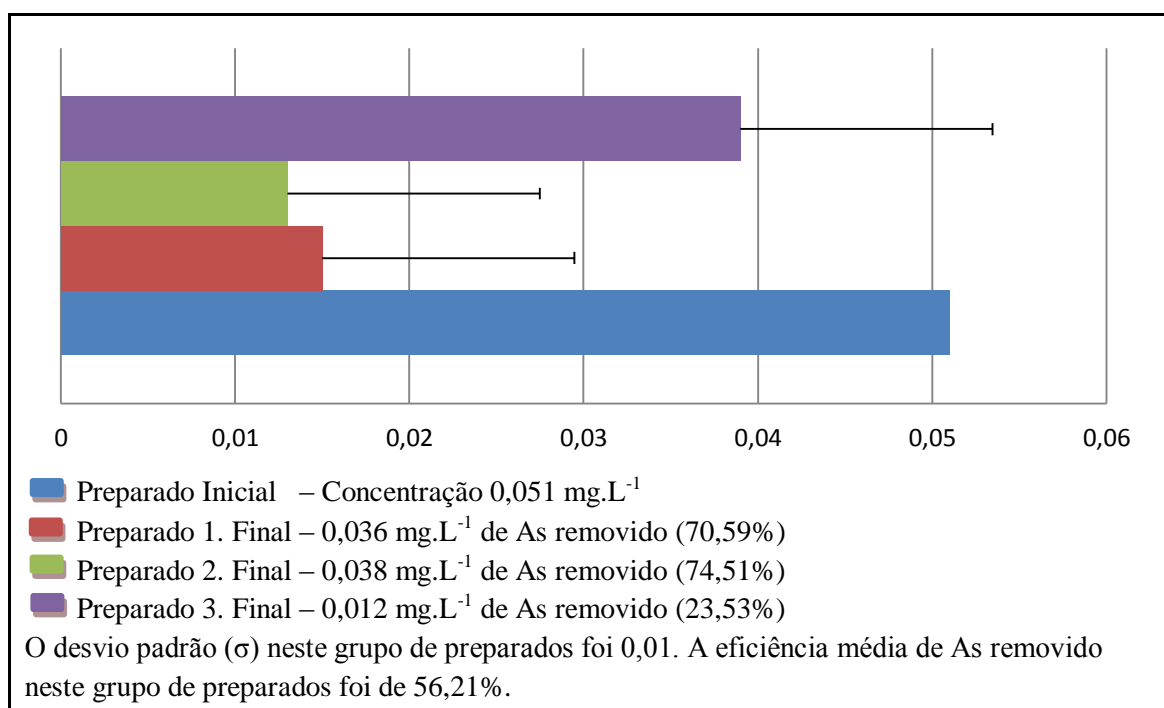


Fig.15 - O gráfico representa as quantidades de As em solução para cada preparado do ensaio I realizado com água ácida recolhida em um aquífero no antigo parque industrial do Barreiro.

A água ácida recolhida no Barreiro apresentou concentração inicial de As de 0,051mg.L⁻¹. Após 24 horas em solução com biotite, a eficiência média de remoção foi de 56,21%.

O preparado 3 deste ensaio apresentou resultado bastante diferenciado dos demais preparados com água recolhida no Barreiro, atingindo apenas 23,53% de eficiência na remoção, o que nos levanta a possibilidade de ter ocorrido contaminação deste preparado. Os preparados 1 e 2 deste grupo apresentaram eficiência de 70,59% e 74,51% respectivamente.

Os preparados apresentaram variação significativa nos valores finais de pH (inicial = 3,98 e média final = 5,15) após 24 horas de reação, entretanto, a variação apresentada foi inferior a esperada comparando os resultados com os preparados

realizados com água Millipore apresentados na figura 5. Em todos os preparados o valor final de pH foi < 6 não ficando próximo da neutralidade como esperado.

5. Discussão

5.1 Alterações do pH

A biotite apresentou ótima capacidade de regulação do pH em solução. Observou-se que em pH iniciais ácidos (3-6) e alcalinos (8-10) os preparados apresentaram significativa variação entre os valores iniciais e finais. Estas variações entre os valores de pH iniciais e finais dos preparados, poderão ser explicadas por reações de troca iônica a ocorrer na superfície da biotite. A biotite tem o potencial de atrair ou liberar íons de H^+ . A troca de prótons na superfície da biotite é o fator determinante para a variação de pH (Boles & Johnson, 1983).

Segundo Garrels & Howard (1959), a superfície da biotite pode influenciar o pH de uma solução através de permuta iônica de cátions por prótons. Stumm & Morgan (1981) propõem que as alterações de pH podem acontecer também devido a ionização dos grupos Silanol (SiH_3OH). Como consequência da ionização, os grupos Silanol podem doar ou receber prótons (Boles & Johnson, 1983).

O papel do pH está relacionado com a adsorção de íons de H^+ e OH^- na superfície da biotite. Martins *et al.* (2004) sugerem que as reações de dissolução ocorrem rapidamente quando a ligação oxigênio-metal é coordenada por íons H^+ ou OH^- e relativamente devagar quando o sítio é neutro.

Ainda segundo o conceito de Martins *et al.* (2004) de que as reações são lentas quando em solução neutra podemos explicar a ausência de alteração significativa entre os valores de pH iniciais e finais do grupo de amostras com $pH \pm 7$.

A baixa variação entre valores de pH iniciais e finais em concentrações próximas da neutralidade é explicada por Hodson *et al.* (1998). Segundo eles, quando em pH quase neutro, a probabilidade de ocorrer trocas catiónicas na biotite se torna mais reduzida.

5.2 Remoção de As

Mediante resultados obtidos neste trabalho considera-se que a biotite apresenta uma boa capacidade em remover As de águas. Entretanto observa-se que a eficiência da biotite em remover o As está diretamente relacionada com alguns fatores importantes. Segundo Elsabawy *et al.* (2012), os processos de troca iônica em biotite são afetados por diversos fatores tais como a natureza e concentração dos catiões, o pH e a estrutura do cristal de biotite.

A influência do pH no processo de remoção de As pela biotite foi observado nos resultados finais deste trabalho. As maiores e mais significativas médias de eficiência de As removido ocorreram nos ensaios com pH iniciais ácidos, principalmente quando os valores de pH eram inferiores a 4. Kalinowski & Schweda (1996) sugerem que em pH ácido, a biotite proporcione maior disposição de troca. A influência do pH no processo de remoção de As pela biotite se evidencia ainda mais quando comparados os resultados obtidos em preparado iniciais ácidos com os preparados iniciais próximos da neutralidade e alcalinos.

Uma possibilidade que explique esta maior disposição de remoção apresentada pela biotite em soluções ácidas pode ser devido ao aumento da superfície de reação. Segundo Moscofian (2009), os processos de adsorção ocorrem considerando-se dois aspectos principais, o primeiro é a transferência do As da solução para a superfície da biotite e o último está relacionado com a difusão das moléculas adsorvidas dentro dos poros da biotite. Basset (1960) sugere que se o íon H^+ do grupo hidroxila ficar mais próximo ao K^+ da intercâmara, os dois íons serão fortemente repelidos devido às suas cargas positivas, esse processo enfraquece as ligações e cria espaços vazios na intercâmara. Para Sposito (1984), os sítios de superfície reativos mais importantes são aqueles no qual estão localizados os íons de metal carregados, tais como os aluminóis e silanóis. Os espaços vazios causados pela repulsa entre os íons de H^+ e K^+ deixam expostos os sítios mais reativos da biotite.

Observando os resultados obtidos nos preparados de pH inicial ácido é possível relaciona-los com resultados obtidos por Kalinowski & Schweda (1996) onde verificaram aumento na área de superfície da biotite quando em solução na faixa de pH

l-4. Turpault & Trotignon (1994), em observações morfológicas de grãos de biotite em contato com soluções ácidas, verificaram que nas bordas das folhas estão presentes sítios de alta reatividade que exercem influência dominante na percentagem de dissolução. Segundo Berner (1978) e Martins *et al.* (2004), a dissolução dos minerais apresentam uma considerável dependência da área de superfície reativa em contato com a água.

O aumento da superfície reativa da biotite em soluções ácidas se dá também pelo aumento da percentagem de dissolução deste mineral nas faixas de pH mais ácidas. Vários autores (Turpault & Trotignon, 1994; Malmstrom & Banwart, 1997; He et al., 2005; Bray et al., 2013) sugerem que o pH é um dos fatores que controlam a percentagem da dissolução dos minerais. Entretanto, quando em soluções próximas da neutralidade, a biotite não apresenta grande aumento de sua superfície reativa conforme observações realizadas por Pachana *et al.* (2012) que indicam a ocorrência de diminuição na percentagem de corrosão com o aumento do pH.

Outra consequência importante do aumento do valor de pH que pode explicar a diferença entre os resultados obtidos nos ensaios próximos da neutralidade e alcalinos é que, segundo Das et al. (2006), com o aumento do valor de pH ocorre a diminuição da adsorção e isso pode ser atribuído à competição crescente entre grupos hidroxilas (OH^-) e as espécies de As (V) pelos sítios de adsorção, pois a medida que se aumenta o valor de pH, aumenta-se a concentração de hidroxilas. Sendo assim, a eficiência da adsorção depende da carga estrutural do adsorvente bem como das espécies químicas da solução. Esses fatores são dependentes do pH da solução uma vez que a concentração de íons H^+ ou OH^- podem gerar cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente mediante a protonação e deprotonação de grupos funcionais.

O processo de agitação por injeção de ar utilizado em um ensaio apresentou resultados interessantes. Observou-se que este processo aumentou a eficiência de remoção de As pela biotite. Uma possível explicação para este aumento é o fato de a injeção de ar acelerar e/ou aumentar o processo de oxidação do As causando modificação na sua especiação. Quanto mais oxidado o As menos móvel e mais facilmente adsorvido será. A adsorção é mais efetiva na forma As (V) do que na forma As (III) (EPA, 2002).

Outra observação sobre a injeção de ar em solução foi que com este processo, a quantidade de biotite decantada no fundo dos tubos falcon ao fim das 24 horas de reação foi consideravelmente menor em relação à quantidade observada nos ensaios agitados em bandeja orbital. Esta diferença na decantação sugere outra possível explicação para a maior eficiência de As removido através da injeção de ar. Este método de agitação manteve a biotite por mais tempo em suspensão na solução, evitando sobreposição do material adsorvente e consequente bloqueio de sítios de adsorção. Ao evitar ou diminuir o bloqueio dos sítios de reação da biotite reduziu-se a quantidade de sítios de reação insaturados ao fim das 24 horas.

Em águas naturais a biotite também se mostrou eficiente na remoção de As, mesmo considerando que a biotite não é seletiva na remoção de cátions da água e que provavelmente aconteceria competição entre diferentes cátions (Farqhar, 1997; Ceolin *et al.*, 2015). Schindler (1990) e Martins *et al.* (2004) sugerem que na natureza, a eficiência de As removido pela biotite se torna mais complexa, pois estão presentes grande variedade de íons ou moléculas orgânicas e inorgânicas. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho confirmaram que mesmo não sendo seletiva na remoção de cátions, a biotite apresenta boa eficiência de As removido em águas naturais contaminadas.

6. Considerações Finais

Um dos fatores mais importantes deste trabalho foi a validação de um método eficiente e de baixo custo de remoção de As de águas contaminadas. Através dos resultados podemos concluir que a biotite demonstra ótima capacidade na remoção de As, sendo potencializada em condições ácidas, principalmente na faixa de pH > 2-4. Além disto, conclui-se que mesmo sendo menor a eficiência de As removido pela biotite em condições neutras e alcalinas, a eficiência continua sendo satisfatória.

A metodologia de agitação dos preparados por injeção de ar se mostrou promissora entretanto os resultados obtidos neste trabalho são insuficientes para confirmar sua eficiência. Faz-se necessário estudos mais aprofundados acerca da metodologia de agitação por injeção de ar de forma a confirmar sua eficiência comparativamente com a metodologia de agitação por bandeja orbital.

Os resultados finais deste trabalho corroboram outros trabalhos realizados com biotite na remoção de As de águas contaminadas, colocando a biotite como opção eficaz no tratamento de águas contaminadas por As bem como na correção do pH das águas. Entretanto, apesar da ótima capacidade de remoção de As das águas, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que a biotite não se mostra capaz de ser utilizada como um sistema único para o tratamento de águas contaminadas. Se faz necessário a realização de pesquisas de sistemas de tratamento de água com baixo custo financeiro que possam trabalhar em conjunto com a biotite no tratamento efetivo de águas contaminadas por metais pesados.

Além de eficaz na remoção de As das águas, a biotite ainda pode auxiliar em outros processos ecológicos como a liberação de nutrientes na água, que ajudaria no fortalecimento da vegetação ripícola. Do ponto de vista nutricional, os elementos são classificados de acordo com sua proporção na composição das plantas (Prado, 2008) como: macronutrientes N, P, K, Ca, Mg e S (g.Kg^{-1} de matéria seca) e micronutrientes B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Cl (g.Kg^{-1} de matéria seca). Segundo o sistema de classificação dos nutrientes proposto por Menguel & Kirkby (1987) em que é considerado o papel bioquímico que cada nutriente desempenha no metabolismo das plantas, os micro e macro nutrientes liberados pela biotite na água auxiliariam no

fortalecimento do vegetal, atividades enzimáticas, potencial osmótico e balanço de íons (K, Mg, Mn e Na) (Souza, 2014).

Como sugestão para trabalhos futuros, relativamente à remoção de metais pesados da água, seria de interesse o estudo aprofundado do sistema de tratamento de água por fitorremediação aliado à biotite. A fitorremediação de efluêntes já se mostrou um sistema eficaz na remoção de metais pesados. Segundo Coutinho & Barbosa (2007), as plantas aquáticas possuem uma alta tolerância a metais, bem como uma importante capacidade de absorver-los através de seus sistemas radiculares. Devido ao fato de as plantas estarem expostas a altos níveis de contaminação por metais pesados, os micro e macronutrientes liberados pela biotite através da sua decomposição podem influenciar positivamente o processo.

7. Referências Bibliográficas

- Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (2013). Priority List of Hazardous Substances. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/spl/> - Consultado em 14/07/2015.
- Aiuppa, A., D'Alessandro, W., Federico, C., Palumbo, B., & Valenza, M. (2003). The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. *Applied Geochemistry*, 18(9), 1283–1296.
- Atkins, P. (2004). Fisico-Química. LTC Editora – Rio de Janeiro, Brasil. 593.
- Barra, C. M., Santelli, R. E., Abrão, J. J., & Guardia, M. Especiação de arsênio: uma revisão. (2000). *Revista Química Nova*. 23 (1). 58-70.
- Basset, W.A. (1960). Role of hidroxil orientation in mica alteration. *Geological Society of America Bulletin*. 71. 449-456.
- Berner, R.A. (1978). Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *American Journal of Science*. 278. 1235-1252.
- Bhchet, J.P., Pauwels, J., Lauwerys, R. (1994). Assessment of exposure to inorganic arsenic following ingestion of marine organism by volunteers. *Environ Res* (66). 44-51.
- Biber, M.V., Afonso, M.S., Stumm, W. (1994). The condition chemistry of weathering: IV (Inhibition of the dissolution of oxide minerals). 49. 1657-1658.
- Boles, J.R., Johnson, K.S. (1983). Influence of mica surfaces on pore-water pH. *Chemical Geology*. 43. 303-317.
- Borba, R.P., Coscione, A.R., Figueiredo, B.R., Zambello, F. (2009). Estudo da especiação do arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. *Revista Química Nova*. (32).

- Bot, A.J., Nachtergaele, F.O., Young, A. (2000). Land resource potencial and contraints at regional and country levels. Land and Water Development Division, Food and Agriculture Organization. 114.
- Bray, A.W., Benning, L.G., Bonneville, S., Oelkers, E.H. (2013). Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128. 58-70.
- Carreño, A.M.L. & Peña, T.R. (2003). Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en suelos y aguas subterráneas: Integración de procesos de adsorción. Universitat Politècnica de Catalunya. Monografia (Graduação em Engenharia Química).
- Castellan, G. (1986). Fundamentos de físico-química. LTC Editora – Rio de Janeiro, Brasil.
- Ceolin, L.P.W., Rebello Jr, T., Morais, M.M., Rosado, J., Veloso, A.D., Paulino, B.F., Luscher, L. (2015). Biotite (Black Mica) as na adsorbent of pesticides in aqueous solutions. *Water, Air and Soil Polutions*.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., & Charlet, L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 392–401.
- Chatterjee, D., Nath, B., Chakraborty, S., Majumder, S., Biswas, a., Bhomick, S., et al. (2013). Groundwater Arsenic in the Fluvial Bengal plains: Geochemistry and Mitigation. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7. 143–146.
- Chilvers, D.C., Peterson, P.J. (1987). Global cycling of arsenic. Lead, mercury, cadmium and arsenic environment. 279-301.
- Ciola, R. (1981). Fundamentos da Catálise. Editora da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo. 29.
- COMPREHENSIVE ENVIRONMENTAL RESPONSE, COMPENSATION AND LIABILITY ACT (CERCLA). Priority List of Hazardous Substances - U.S.

- Agency for Toxic Substances and Diseases Registry. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html> Consultado em: 20/11/2014.
- Coutinho, H.D. & Barbosa, A.R. (2007). Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização. *Silva Lusitana*. 15(1). 103-117.
- Crockford, H.D. (1977). Fundamentos de físico-química (Tradução Horácio Macedo). LTC Editora – Rio de Janeiro, Brasil.
- Cunha, P.D.R., Duarte, A.A.L.S. (2008). Remoção de arsénio em águas para consumo humano. Acta do 13º Encontro Nacional de Saneamento Básico (ENaSB), ISBN 978-972-95302-9-6, edição da APESB (CD-Rom). Lisboa.
- Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., Parida, K.M. (2006). Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*. 32. 252-260.
- Denver, J.I. (1994). The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 31. 235-282.
- Duarte, A.A.L.S., Cardoso, S.J.A., Alçada, A.J. (2009). Remoção de arsénio em sistemas de abastecimento de águas - Um caso de estudo. *Águas & Resíduos*. Jan-Abr.
- Duarte, I. N., de Sousa, R. T. X., Korndorfer, G. H., Fontoura, P. R., & Soares, R. A. B. (2012). Biotite: Fonte de potássio para agricultura. *Bioscience Journal*, 28(SUPPL. 1), 98–103.
- Elsabawy, K. M., & Tawfik, A. T. (2012). Green Synthesis of Nano-Fe – Biotite for Removal of Hazardous Metals Ions From Aqueous Solutions, *I*(7), 250–257.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2000). Arsenic occurrence in public drinking water supplies.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2002). Drinking water regulations for arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring.

- Esteves, C.S.H. Influência de aditivos em solos contaminados com arsênio na produção de hortícolas. (2009). Instituto Superior de Agronomia (ISA). Dissertação de Mestrado.
- Farias, J.S., Milani, M.R., Niencheski, L.F.H., Paiva, M.L. (2012). Especiação química de arsênio inorgânico no estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil). *Química Nova*. 35(7). 1401-1406.
- Farquhar, M.L., Vaughan, C.R., Hughes, J.M., Charnock, K.E.R. (1997). England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61. 3051.
- Ferreccio, C., Psych, C.G., Stat, V.M., Gredis, G.M., Sancha, A.M. (1998). Lung cancer and arsenic exposure in drinking water: a case-control study in northern Chile. *Caderno de Saúde Pública* -14 sup 3. 193-198. Rio de Janeiro.
- Ferreira, M.A.A. (2002). Determinação de As (III) e As (V) em Águas Naturais por Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada com o Electrodo de Mercurio de Gota Suspensa. Departamento de Química da Universidade do Porto - FCUP. Dissertação de Doutoramento em Química.
- Garrels, R.M., Howard, P. (1959). Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays and Clay Minerals*. 2. 68-88.
- He, Y.T., Bigham, J.M., Traina, S.J. (2005). Biotite dissolution and Cr(VI) reduction at elevated pH and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15). 3791-3800.
- Hodson, M.E., Langan, S.J., Meriau, S. (1998). Determination of mineral surface area in relation to the calculation of weathering rates. *Geoderma*. 83(1/2). 35-54.
- Hossain, M.F. (2006). Arsenic contamination in Bangladesh - An overview. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 113. 1-16.
- Iarc. (1987). Arsenic and arsenic compounds. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: na updating of Iarc monographs. 84. 1-42.
- Jain, C.K., Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*. 34. 4304-4312.

- Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P. (2001). Safe water technology. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/arsenicun6.pdf. Consultado em 05/11/2015.
- Kalinowski, B., Schweda, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite and biotite dissolution and alteration at pH 1 to 4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60. 367-385.
- Ki, C.S., Gang, E.H., Um, I.C., Park, Y.H. (2007). Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption. *Sci*. 302. 20-26.
- Lasaga, A.C. (1990). Atomic treatment of mineral-water surface reactions. *Mineral-Water Interface Geochemistry*. 23. 17-80.
- Lasaga, A.C., Blum, A.E. (1986). Surfaces chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58. 2363-2379.
- Lee, S. Y., Baik, M. H., Lee, Y. J., & Lee, Y. B. (2009). Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 46(3), 255–259.
- Li, S., Wang, M., Yang, Q., Wang, H., Zhu, J., Zheng, B., & Zheng, Y. (2013). Enrichment of arsenic in surface water, stream sediments and soils in Tibet. *Journal of Geochemical Exploration*, 135, 104–116.
- Lopes, A.S., Guimarães, L.R.G. (2007). Fertilidade do solo e produtividade agrícola. in: Fertilidade do Solo. eds. Novaes, R.F., Alvares, V., V.H., Barros, N.F., Fontes, R.L.F., Cantarutti, R.B., Neves, J.C.L. SBCS, Voçosa. 1017.
- Luz, A.B., Lápido-Loureiro, F.E., Sampaio, J.A., Castilho, Z.C., Bezerra, M.S. (2010). Rochas, minerais e rotas tecnológicas para produção de fertilizantes alternativos. CETEM/MCT, Agrominerais para o Brasil. 61-89.
- Machado, F.R.P. (2010). Contribuição para o desenvolvimento de metodologia analítica aplicada à determinação de arsénio em águas superficiais (Caso de estudo: Bacia hidrográfica do Tejo e Ribeiras do Oeste). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Dissertação de mestrado em Engenharia e Gestão das Águas.

- Malmstrom, M., Banwart, S. (1997). Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61(14). 2779-2799.
- Mandal, B.K., Suzuki, R.T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58. 201-235.
- Martins, J.C., Martins, E.S., Reatto, A. (2004). Revisão de Intemperismo de Micas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documentos/Embrapa Cerrados. Ago. ISSN 1517-5111.
- Menguel, K. & Kirkby, E.A. (1987). Principles of plant nutrition. in: Souza, F.N.S. (2014). O potencial de agrominerais silicáticos como fonte de nutrientes na agricultura tropical. Instituto de Geociências (IGD) da Universidade de Brasília (UnB). Dissertação de doutoramento em Geologia.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents - A critical review, *142*, 1–53.
- Moore, W.J. (1976). *Físico química*. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 4 ed.
- Moscofian, A.S.O. (2009). Filossilicatos de magnésio e sílica mesoporosas organofuncionalizados para o uso na remoção de corantes industriais. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de doutoramento em Ciências.
- Nascimento, M., Loureiro, F.E.L. (2004). Fertilizantes e sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. CETEM/MCT (Série Estudos e Documentos. n 61). 1-66.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1984). Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48. 1523-1534.
- Newman, A.C.D., Brown, G. (1966). Chemical charges during the alteration of micas. *Clay Minerals*. 6. 297-309.

- Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52(9). 1353-1359.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. D. C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C., & Rusansky, J. E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. *Science of the Total Environment*, 429, 36–56.
- Nogueira, D.A. (2006). Otimização de condições de adsorção de BTEX em água, pela vermiculita expandida hidrofóbica, usando HEADSPACE - CG/EM. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental.
- Oliveira, J.L.F., Batista, L.M.B., Guedes, A.P.M.A., Eustáquio, H.M.B., Araújo, A.S., Di Souza, L. (2014). Aplicação da argila vermiculita natural e ativada na adsorção do azul de metileno. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA 10). Guarujá, São Paulo - Brasil.
- Otles, S., Çaguindi, O. (2010). Health importance of arsenic in drinking water and food. *Environment Geochem Health*, 32. 367-371.
- Oxburgh, R., Drever, J.L., Sun, Y.T. (1994). Mechanim of plagioclase dissolution in acid solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 233. 175-176.
- Pachana, K., Zuddas, P., Censi, P. (2012), Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration. *Applied Geochemistry*. 27. 1738-1744.
- Parks, G.A. (1990). Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: na introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 23. 133-175.
- Peres, F., Moreira, J.C. (2003). É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente. Fiocruz. Rio de Janeiro.
- Petit, J., Dran, J., Paccagnella, A., Della Mea, G. (1989). Structural dependence of crystalline silicate hydration durin aqueous dissolution. *Earth and Planetary Science Letters*. 93(2). 292-298.

- Prado, R.M. (2008). Nutrição de plantas. in: Souza, F.N.S. (2014). O potencial de agrominerais silicáticos como fonte de nutrientes na agricultura tropical. Instituto de Geociências (IGD) da Universidade de Brasília (UnB). Dissertação de doutoramento em Geologia.
- Rahaman, M. S., Basu, a., & Islam, M. R. (2008). The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 99(8), 2815–2823.
- Rango, T., Vengosh, A., Dwyer, G., & Bianchini, G. (2013). Mobilization of arsenic and other naturally occurring contaminants in groundwater of the main ethiopian rift aquifers. *Water Research*, 47(15), 5801–5818.
- Rodrigues, A.S.L., Malafaia, G. (2008). Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana. *Revista Saúde.Com.* v 4. jul-dez. 148-159. Bahia.
- Sá, H.J.O. (2013). Agentes quelantes com utilização terapêutica. Faculdade de Ciências e de Saúde, Universidade Fernando Pessoa. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas.
- Safiuddin,. Karim, M. (2001). Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh: Causes, Effects and Remediation. Disponível em <http://eng-consult.com/pub/ArsenicIEB.pdf>. Consultado em 05/11/2015.
- Sakuma, A.M.A. (2004). Avaliação da exposição humana ao arsênio do Alto Vale do Ribeira, Brasil. Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Doutorado em Saúde Coletiva.
- Schindler, P.W. (1990). Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of ternary surfaces complexes. in: Martins, J.C., Martins, E.S., Reatto, A. (2004). Revisão de Intemperismo de Micas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documentos/Embrapa Cerrados. Ago. ISSN 1517-5111.
- Shaw, D.J. (1975). Introdução a Química do Colóides e de Superfície. Editora Edigard Blucher Ltda – Editora da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo. 73.

- Silva, A.L., Neves, G.A., Sousa, F.K.A., Ferreira, H.C., Cartaxo, J.M., Santana, L.N. (2010). Caracterização da vermiculita e obtenção da organovermiculita. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, (CONEM). Campina Grande, Paraíba - Brasil.
- Sinicropi, M.S.A.L., Amantea, D., Caruso, A., Saturnino, C. (2010). Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelanting agents for the pharmacological treatment of metal poisoning. *Archives of Toxicology*, 87(7). 501-520.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.
- Soto-Peña, G.A., Luna, A.L., Acosta-Saavedra, L., Conde, P., López-Carrillo, L., Cebrián, M.E. (2006). Assessment of lymphocyte subpopulations and cytokine secretion in children exposed to arsenic. *Federation of American Societies for Experimental Biology*. San Pedro Zacatenco. v 20, n 1. jun. 779-810.
- Souza, F.N.S. (2014). O potencial de agrominerais silicáticos como fonte de nutrientes na agricultura tropical. Instituto de Geociências (IGD) da Universidade de Brasília (UnB). Dissertação de doutoramento em Geologia.
- Sparks, D.L. (1989). Knetics of soil chemical processes. In: Martins, J.C., Martins, E.S., Reatto, A. (2004). Revisão de Intemperismo de Micas. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Documentos/Embrapa Cerrados. Ago. ISSN 1517-5111.
- Sperling, E.V. (2002). Considerações sobre o problema do arsênio em águas de abastecimento. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais. Vitória/ES.
- Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford University Press. 231.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley Interscience, New York - NY. 583.

- Suárez Solá, M.L., Gonzáles-Delgado, F.J., Gonzáles Weller, D., Armendáriz, C.R., de la Torre, A.H. (2004). Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. Cuadernos de Medicina Forense, 35. 5-14.
- Sutherland, D., Woolgar, M. (2001). Household-level technologies for arsenic removal. Water 21. dez. 31-32.
- Tavares, D.S.S. (2010). remoção de arsénio de águas usando um bioresíduo como adsorvente. Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Dissertação de mestrado em Química Analítica e Controlo de Qualidade.
- Turpault, M.P., Trotignon, L. (1994). The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO₃ at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(13). 2761-2775.
- Wood, S., Sebastian, K., Scherr, S. (2001). Soil resource condition. in: Pilot Analysis of Global Ecosystems. International Food Policy Research Institute and World Research Institute. Washington DC. 45-54.
- World Health Organization (2011). Arsenic in Drinking-Water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.

8. Anexo

Tabela 4 - A tabela apresenta todos os resultados obtidos das 12 análises realizadas em microsonda nas duas amostras da biotite utilizada neste trabalho.

	1R	2R	3R	4R	5R	6R	1L	2L	3L	4L	5L	6L
CaO	0	0,015	0	0,011	0,011	0,003	0,027	0,009	0,021	0,002	0,007	0
F	3,541	3,438	3,653	3,716	3,788	3,834	3,609	3,545	3,569	3,492	3,002	3,76
SiO₂	37,634	37,76	37,51	38,22	37,999	37,725	37,604	37,955	37,73	37,527	37,043	37,762
Rb₂O	0,094	0	0,132	0,045	0,072	0,022	0,011	0,049	0,089	0,146	0	0
TiO₂	0,625	0,605	0,601	0,576	0,648	0,672	0,641	0,608	0,619	0,638	0,761	0,713
Na₂O	0,08	0,185	0,163	0,151	0,154	0,159	0,186	0,202	0,246	0,2	0,148	0,143
Cl	0,059	0,037	0,047	0,068	0,059	0,05	0,022	0,043	0,02	0,037	0,059	0,062
K₂O	9,54	9,459	9,614	9,573	9,551	9,604	9,505	9,421	9,432	9,416	9,518	9,528
Cr₂O₃	0,045	0,083	0,024	0,084	0,046	0,039	0,028	0,074	0,065	0,05	0,056	0,057
MgO	0,78	0,776	0,814	0,785	0,818	0,811	0,788	0,748	0,815	0,793	0,815	0,806
Cs₂O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0,017	0,074	0,003	0,028	0,057	0,019	0,054	0,047	0	0,017	0	0
MnO	1,424	1,599	1,533	1,621	1,527	1,649	1,695	1,562	1,582	1,559	1,59	1,587
As₂O₅	0,064	0	0,043	0,015	0	0,008	0,025	0,023	0,027	0	0	0,027
NiO	0	0	0	0	0	0,003	0	0,006	0,044	0	0,013	0
FeO	25,753	24,996	24,957	25,451	24,512	26,053	25,173	25,139	25,248	25,548	26,378	25,969
Al₂O₃	19,901	19,788	20,234	19,951	20,054	19,758	20,145	19,868	20,188	20,001	19,482	19,625
H₂O	1,947	2,639	2,22	1,285	2,311	1,217	2,01	2,204	1,812	2,055	2,404	1,559
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100